N° d'ordre : 154

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

MENTION CRISTALLOGRAPHIE

PAR

Daniel CHASSEAU

INGÉNIEUR I.N.S.A.

Arrangement cristallin et structures moléculaires en série β-naphtoquinonique.

Un traitement numérique de correction d'absorption.

Soutenue le 16 décembre 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. GAY, Professeur ..... *Président.*

C. FERT, Professeur à l'Université Paul-Sabatier de Toulouse .....

H. BOUAS-LAURENT, Professeur ..... } *Examinateurs.*

J. GAULTIER, Maître de Recherche .....

— 1971 —

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543508_0025

N° d'ordre : 154

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

MENTION CRISTALLOGRAPHIE

PAR

Daniel CHASSEAU

INGÉNIEUR I.N.S.A.

Arrangement cristallin et structures moléculaires en série β-naphtoquinonique.

Un traitement numérique de correction d'absorption.

Soutenue le 16 décembre 1971, devant la Commission d'Examen :

MM. R. GAY, Professeur ..... *Président.*

C. FERT, Professeur à l'Université Paul-Sabatier de Toulouse ..... } *Examinateurs.*

H. BOUAS-LAURENT, Professeur ..... }

J. GAULTIER, Maître de Recherche ..... }

— 1971 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents

A ma femme

A mon fils

A tous les miens

Avant d'aborder l'étude proprement dite, nous tenons à exprimer notre gratitude à Messieurs les Professeurs FERT et GAY grâce auxquels ce travail a été rendu possible. Ils ont favorisé les conditions psychologique et matérielle de sa réalisation. Monsieur FERT en nous donnant au cours de nos études d'ingénieur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, où il dirige le Département de Physique, les bases de notre formation scientifique. Monsieur GAY en nous accueillant au laboratoire de Cristallographie de Bordeaux, nous permettant ainsi de satisfaire notre goût pour la recherche fondamentale.

Messieurs GAULTIER et HAUW nous ont proposé le sujet de cette étude, fruit de leurs travaux antérieurs. Ils ont su, par leurs conseils efficaces et leur participation active et permanente, faciliter le développement de ce travail. Qu'ils soient assurés de notre reconnaissance et de notre satisfaction de collaborer aux activités de l'équipe qu'ils ont créée.

Monsieur le Professeur BOUAS-LAURENT a bien voulu s'intéresser à notre travail et le juger en participant à ce jury avec Messieurs GAY, FERT et GAULTIER. Qu'ils en soient tous remerciés.

Nos sentiments reconnaissants iront également à tous les chercheurs du laboratoire qui nous ont apporté aide et sympathie et à tous les techniciens dont la compétence, jointe à un amical dévouement, a facilité notre travail et permis la réalisation de cet ouvrage.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE - LES STRUCTURES CRISTALLINES

CHAPITRE I : LES DONNEES EXPERIMENTALES

A - Collection des données

B - Traitement des données .

CHAPITRE II : OBTENTION DES STRUCTURES CRISTALLINES

A - Détermination

1 - Les trois formes de Bromo-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2
2 - L'hydrate de Méthyl-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2

B - Affinement

C - Précision des résultats

CHAPITRE III : PRESENTATION DES STRUCTURES

A - Amino-4 Naphtoquinone-1,2 , hémi-hydratée

1 - Formule développée
2 - Données cristallographiques
3 - Stéréochimie de la molécule
4 - Organisation de la structure

B - Méthyl-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2 , hydratée

1 - Formule développée
2 - Préparation
3 - Cristallisation
4 - Données cristallographiques
5 - Stéréochimie de la molécule
6 - Organisation cristalline

C - Bromo-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2 , hydratée

1 - Formule développée
2 - Préparation
3 - Cristallisation
4 - Données cristallographiques
5 - Stéréochimie de la molécule
6 - Organisation cristalline

D - Bromo-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2 et Méthanol

1 - Formule développée
2 - Cristallisation
3 - Données cristallographiques
4 - Stéréochimie de la molécule
5 - Organisation cristalline

E - Bromo-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2

1 - Formule développée
2 - Cristallisation
3 - Données cristallographiques
4 - Stéréochimie de la molécule
5 - Organisation cristalline

DEUXIEME PARTIE - INTERPRETATION - DISCUSSIONS

CHAPITRE I : LES CARACTERES CRISTALLOGRAPHIQUES PERMANENTS

A - Liaisons covalentes - Liaisons hydrogène

1 - Liaisons covalentes
2 - Liaisons hydrogène

B - Planéité - Liaisons π et recouvrement

1 - Planéité
2 - Recouvrement et interactions moléculaires
3 - Conclusion

CHAPITRE II : LES CARACTERES PARTICULERS (STRUCTURES A INCLUSIONS)

A - Les liaisons

1 - Type de liaisons
2 - Description
3 - Coordinance de l'eau
4 - Interaction brome-méthyl

B - Départ des inclusions

1 - Analyse thermique différentielle
2 - Chambre de Guinier-Lenné
3 - Diffractomètre
4 - Résultats

CHAPITRE III : L'HYPOTHESE CRISTALLOGRAPHIQUE

A - Rappel de l'hypothèse de résonance intermoléculaire (AIME et Coll.)

B - L'hypothèse actuelle

1 - Délocalisation électronique
2 - Migration du proton

CONCLUSION

APPENDICE

A - Généralités

1 - Coefficient d'absorption linéaire
2 - Facteur de transmission
3 - Méthode retenue

B - Etude géométrique du cristal

1 - Changement de référentiel
2 - Notation des faces

C - Calcul du facteur de transmission

1 - Calcul de l'intégrale
2 - Calcul de r_{ijk} et r_{ijk}

D - En pratique

1 - Mesure des angles Φ_o et χ_o, et de D
2 - Organigramme
3 - Améliorations possibles

E - Résultats

INTRODUCTION

Les exemples de composés participant en solution au phénomène de céto-énolisation ne sont pas rares. Aussi cette réaction a-t-elle été très étudiée et ceci depuis longtemps. Il faut toutefois reconnaître que les chimistes se sont davantage intéressés au phénomène lorsqu'il intervient en série aliphatique et c'est d'ailleurs sur des exemples de cette série que des schémas réactionnels ont été proposés.

Il est logique, semble-t-il, de penser que ce phénomène de céto-énolisation doit exister également en série aromatique si la molécule porte un groupement carbonyle et un groupement donneur d'hydrogène. En fait certains auteurs ont émis l'idée qu'il pouvait ne pas être général et ont voulu en contrôler l'existence. C'est ainsi que le biologiste C.MENTZER, cherchant dans une possible tautomérie céto-énolique une explication à l'activité vitaminique K des naphtoquinones α, a demandé au groupe de cristallographie de Bordeaux de le mettre en évidence. La réponse des chercheurs de notre groupe a été la suivante :

- en série naphtoquinonique α, la présence d'un groupement NH_2 en position 2 n'entraîne pas la modification des longueurs de liaison rendant compte d'un équilibre tautomérique.

- en série naphtoquinonique β, la présence d'un groupement amine en position 4 entraîne une perturbation notoire de l'enchaînement quinonique : les longueurs de liaison sont intermédiaires entre celles de l'amino-4 naphtoquinone-1,2 et de l'hydroxy-2 naphtoquinone-1 imine-4 ; nous noterons toutefois qu'une seule analyse structurale a été faite dans cette série.

L'observation comparée des deux séries isomères montrait donc une différence fondamentale. Si l'on ajoute que d'anciennes études de potentiel d'oxydo-réduction avaient, comme nous le verrons dans la discussion, conclu à l'absence probable de tautomérie, nous comprenons que les auteurs aient cherché une explication dans l'organisation structurale.

L'hypothèse retenue et sur laquelle nous reviendrons en détail a été la suivante : les molécules de naphtoquinone β et les molécules d'eau, associées en liaison hydrogène, s'organisent en ensemble atomique plan, créant ainsi les conditions d'une résonance intermoléculaire. Cette explication confie donc un rôle privilégié aux molécules d'eau.

Il est bien évident que d'autres explications de l'anomalie de conformation peuvent être proposées :

- présence simultanée dans le cristal de molécules d'amino-4 naphtoquinone-1,2 et d'hydroxy-2 naphtoquinone-1 imine-4.

- passage d'une forme à l'autre par migration de l'hydrogène le long des liaisons intermoléculaires (cette idée défendue par KONDRASHEV (1962) a été confirmée par la diffraction des neutrons dans quelques cas de liaisons O-H...O).

- ou plus simplement résonance moléculaire.

La comparaison des deux séries isomères, l'explication proposée, ne s'appuyant que sur une seule structure β-naphtoquinonique, il nous a paru nécessaire d'envisager l'étude structurale d'autres dérivés:

Bromo-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2

Bromo-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2 ,hydratée

Bromo-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2 et méthanol

Méthyl-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2, hydratée

Leur analyse devait permettre de choisir l'une ou l'autre de ces hypothèses, notamment par la comparaison de la stéréochimie d'une même molécule cristallisée seule ou en présence de diverses inclusions, et en outre d'apprécier l'influence du substituant en position 3.

Parallèlement à la perturbation dont nous venons de parler, l'enchaînement quinonique manifeste, cette fois dans les deux séries, une autre déformation; les atomes qui la constituent présentent des écarts à la symétrie plane de la molécule libre. Un bilan, dressé en série α-naphtoquinonique, a montré la généralité

et parfois l'ampleur du phénomène, phénomène remarqué également dans les dérivés β-naphtoquinoniques déjà étudiés; il n'a pas été proposé jusqu'ici d'explication, la gêne stérique des substituants consécutifs ne semblant pas en être la cause.

Le choix que nous avons fait des structures, notamment la possibilité de connaître une même molécule (dérivé bromé) dans différentes organisations cristallines doit être un élément favorable à la résolution de ce problème.

P R E M I E R E P A R T I E

LES STRUCTURES CRISTALLINES

CHAPITRE I

LES DONNEES EXPERIMENTALES

A - COLLECTION DES DONNEES

Nous avons utilisé, pour recueillir les données expérimentales, des appareils divers de diffraction:

- en un premier temps, une ou plusieurs chambres photographiques (Chambre de Bragg, rétigraphe de De Jong, Chambre de précession, Chambre de Weissemberg), essentiellement dans le dessein de déterminer les systèmes cristallins, groupes spatiaux et proches paramètres de réseaux.

- en un second temps, un diffractomètre automatique à trois cercles, de type Siemens, pour mesurer avec précision les réflexions de Bragg. Seul le spectre de diffraction de l'hydrate de bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 a été analysé visuellement sur des diagrammes de Weissemberg.

B - TRAITEMENT DES DONNEES

Les paramètres de maille ont été déterminés avec précision, l'incertitude est inférieure à 5/1000 sur les dimensions et à 0,05° sur les angles. Pour ceci nous avons eu recours à une procédure d'affinement par méthode de moindres carrés traitant les valeurs d'angles élevées correspondant aux longueurs d'onde $\lambda CuK\alpha_1$ et $\lambda CuK\alpha_2$.

Les intensités des réflexions de Bragg ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation.

Pour celles mesurées avec précision sur diffractomètre automatique, nous avons cherché en outre l'influence de l'absorption des très petits cristaux; une mise au point théorique et un programme de correction sont présentés en appendice. La correction d'absorption, appliquée aux données du complexe méthanol, bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2, améliore notablement les résultats de l'analyse radiocristallographique.

Pour les intensités mesurées par microdensitométrie sur diagrammes de Weissemberg, nous avons cherché à réduire l'erreur systématique commise sur les taches "intermédiaires". Nous savons en effet que pour les faibles valeurs de θ ($\theta < \theta_A$) les taches de diffraction, correspondant aux longueurs d'onde $\lambda CuK\alpha_1$ et $\lambda CuK\alpha_2$ sont superposées; en revanche, pour les fortes valeurs de θ ($\theta > \theta_B$) les taches sont nettement séparées et l'intensité de la réflexion est obtenue en multipliant par 1,5 la mesure de la tache correspondant à λ $CuK\alpha_1$ (cette correction intéresse seulement une trentaine de réflexions dans l'espace réciproque mesuré).

Les taches"intermédiaires" se forment entre θ_A et θ_B, elles sont partiellement superposées et l'aire du spot lumineux est supérieure à l'aire commune : les mesures faites dans ces conditions sont donc incorrectes et doivent être rectifiées. Nous avons opéré de la façon suivante :

- affinement des paramètres atomiques jusqu'à une valeur faible du facteur de reliabilité (R = 0,09) de manière à avoir un bon accord entre facteurs de structure observés et calculés.

- calcul systématique des rapports $|F_c| / |F_o|$ pour l'ensemble de la zone $|\theta_A, \theta_B|$; nous avons choisi $\theta_A = 63°$, $\theta_B = 74°$.

- graphe de la fonction $< \frac{|F_c|}{k|F_o|} > = f(\sin^2\theta)$ et détermination d'un coefficient de correction par zone pour les réflexions incriminées (Fig. 1).

Valeurs extrêmes de $\sin^2\theta$ ↓	Plan 0	Plan 1	Plan 2	Plan 3	Plan 4	Moyenne ↓
	1,041	0,9802	1	0,8923	1,1389	← k_p
0,80 - 0,84	1,022 (8)	1,021 (12)	1,061 (11)	1,087 (13)	1,081 (11)	1,057 (55)
0,84 - 0,88	1,149 (4)	1,101 (17)	1,093 (7)	1,198 (8)	1,077 (4)	1,121 (40)
0,88 - 0,92		1,144 (12)	1,220 (6)	1,225 (5)	1,192 (3)	1,184 (25)
Nombre d'observations	12	40	24	26	18	120

Valeurs de $\left\langle \frac{|F_c|}{k_p F_o} \right\rangle$ en fonction de $\sin^2\theta$ et du numéro de plan

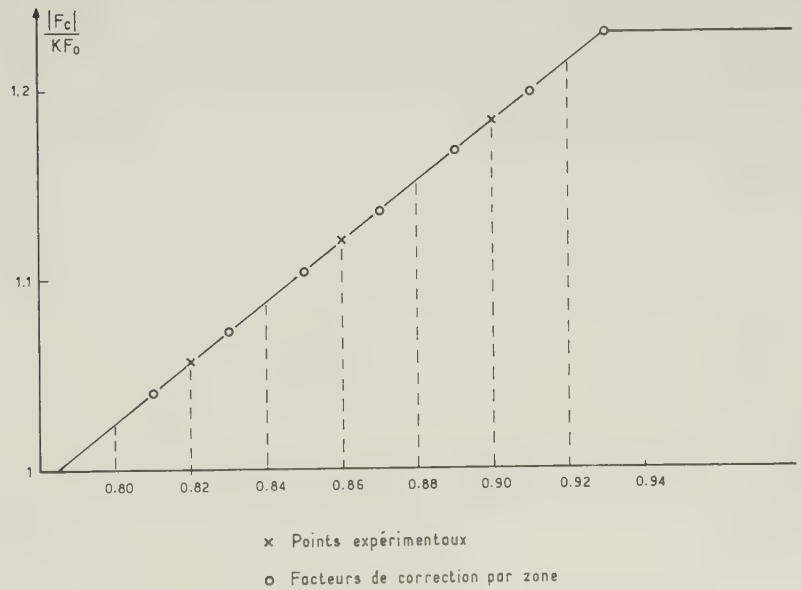


Fig. 1 : Graphe de la fonction $\left\langle \frac{|F_c|}{k\,F_o} \right\rangle = f(\sin^2\theta)$

C H A P I T R E II

OBTENTION DES STRUCTURES CRISTALLINES

A - DETERMINATION

La détermination a été conduite de deux façons différentes selon que la structure présentait ou ne présentait pas d'atome de numéro atomique élevé.

1 - Les trois formes de Bromo-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2

L'atome de brome a été localisé à partir des projections principales de la fonction de Patterson telles que :

$$\int_0^c P(xyz)\, dz = A^{-1} \sum_h \sum_k |F_{hk0}|^2 \cos 2\pi(hx+ky)$$

Les autres atomes, carbone, azote et oxygène ont été localisés directement dans l'espace cristallin calculé par sections, en adoptant pour signe des facteurs de structure le signe dû à la seule contribution de l'atome de brome :

$$\rho(x,y,z_o) = V^{-1} \sum_h \sum_k \{ \sum_\ell F_{hk\ell}\, e^{i2\pi\ell z_o} \}\, e^{i2\pi(hx+ky)}$$

2 - L'hydrate de Méthyl-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2

Une procédure statistique, l'addition symbolique, a été utilisée :

- calcul des facteurs normalisés définis par KARLE et HAUPTMAN (1954)

$$E_H^2 = \frac{F_H^2}{\sum_{j=1}^{N} k\, f_j^2(H)}$$

H = indices de Miller
N = nombre d'atomes
k = coefficient permettant de tenir compte des extinctions systématiques.
f_j = facteur de diffusion atomique.

- application de la relation proposée par SAYRE (1953)

$$s|E_{H+H'}| = s\Big|\sum_{H}^{H+H'=cte} \sum_{H'} E_H \cdot E_{H'}\Big|$$

H,H' = indices de Miller
s = signe

celle-ci permet de générer certains signes à partir de signes connus de facteurs E.

- calcul de la probabilité selon COCHRAN et WOOLFSON (1955) pour que la relation précédente soit au moins vérifiée :

$$P = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ \mathrm{th}\ \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2^{3/2}}\ |E_{H+H'} \cdot E_H \cdot E_{H'}| \qquad \varepsilon_n = \sum_{j=1}^{N} Z_j^n$$

Z_j = numéro atomique

Dans le cas présent du groupe Pbca, ont été choisies pour définir l'origine, les réflexions :

1 11 2 , E = 3,05
1 12 1 , E = 2,90
2 2 9 , E = 2,42

Les symboles a et b ont été affectés aux réflexions :

3 3 14 , E = 2,85
1 12 2 , E = 2,76

Les signes de 208 facteurs normalisés ont pu ainsi être déterminés, la fonction densité électronique, calculée par sections à partir de ces facteurs a mis en évidence l'ensemble des atomes présents dans la maille asymétrique.

B - AFFINEMENT

Le facteur d'échelle général K et le coefficient moyen d'agitation thermique B des N atomes contenus dans la maille cristalline ont été calculés par la relation :

$$K^2 \sum_H |F_o(H)|^2 = \sum_{j=1}^{N} f_j^2 (H) \; e^{-2BS_H^2} \qquad S = \frac{2\sin\Theta}{\lambda}$$

qui exprime le pic origine de la fonction de Patterson.

Les affinements des paramètres atomiques par méthode de moindres carrés ont été effectués sur ordinateur IBM-360-44 selon le schéma simplifié des blocs diagonaux (programme de F.AHMED adapté par P.MARSAU).

- dans un premier temps, affinement des positions, chaque atome étant affecté d'un coefficient de Debye-Waller moyen ($3Å^2$), puis d'un coefficient isotrope.

- dans un second temps, introduction des paramètres β d'agitation thermique anisotrope définis comme suit :

$$\exp - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}\ell^2 + \beta_{12}hk + \beta_{23}k\ell + \beta_{13}h\ell)$$

Nous avons utilisé deux facteurs de pondération.

- $\sqrt{W} = 1 \quad$ si $\quad |F_o| < P_1$

  $\sqrt{W} = \frac{P_1}{F_o} \quad$ si $\quad |F_o| > P_1$

  $P_1 = \sqrt{\frac{F_{o\,max}^2}{10}}$

- $\sqrt{W} = (P_1 + F_o + P_2 F_o^2)^{-1/2}$

  $P_1 = 2 F_{min}$

  $P_2 = \frac{2}{F_{omax}}$

Les atomes d'hydrogène ont été placés sur série-différence, en particulier ceux des molécules d'eau ou de méthanol, du groupement NH_2, qui participent aux liaisons hydrogène. Cependant les hauteurs relatives des maximums ne peuvent être appréciées raisonnablement, surtout s'il existe un atome de brome dans la structure.

C - PRECISION DES RESULTATS

Nous apprécierons la qualité des résultats de l'analyse radiocristallographique par la valeur de certaines variances :

- Variances des positions atomiques :

$$\sigma^2(x) = \frac{\sum_m W \Delta^2}{(m-n) \sum_m \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2}$$

m = nombre de réflexions observées

n = nombre de paramètres variables

W = facteur de pondération

$\Delta = \left| k \left| F_o \right| - \left| F_c \right| \right|$ = quantité minimisée dans la somme de moindres carrés

- Variance des longueurs de liaisons

$$\sigma^2(AB) = \sigma^2(A) + \sigma^2(B) \qquad (*)$$

- Variance des angles de liaisons

$$\sigma^2(\alpha) = \frac{\sigma^2(A)}{AB^2} + \sigma^2(B) \left(\frac{1}{AB^2} - \frac{2\cos\alpha}{AB.AC} + \frac{1}{BC^2}\right) + \frac{\sigma^2(C)}{BC^2} \quad \text{avec} \quad \alpha = \widehat{ABC}$$

Nous utiliserons ces valeurs pour l'application des tests classiques d'hypothèse :

- le test en $|t|$ de Student pour comparer deux paramètres (longueurs, angles)

$$t = \frac{\delta \ell}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}}$$

avec ν = nombre de degrés de liberté = ∞

P = seuil de fiabilité = 0,001

- le test en χ^2 de Pearson pour comparer deux ensembles de paramètres (planéité).

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{n} \frac{\Delta_j^2}{\sigma_j^2}$$

$\nu = n - 2$ degrés de liberté

P = 0,001

(*) L'écart type σ_A est une fonction à symétrie à peu près sphérique.

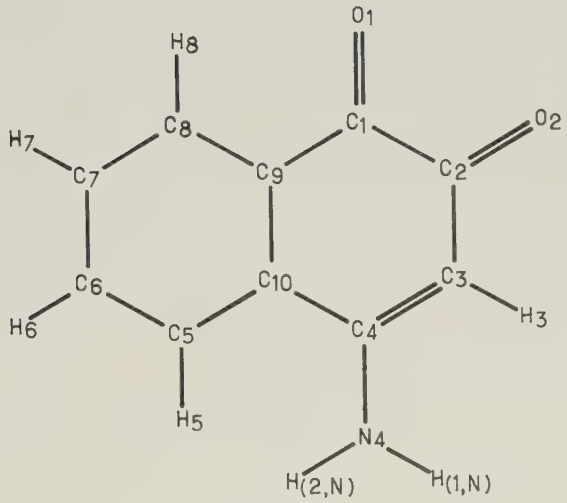
$$\sigma(A) = \frac{1}{3} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)$$

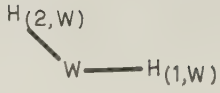
C H A P I T R E III

PRESENTATION DES STRUCTURES CRISTALLINES

A - AMINO-4 NAPHTOQUINONE-1,2 HEMI-HYDRATEE (*)

1 - Formule développée





(*) Cette étude a déjà été présentée dans la thèse de S.AIME (1968), Bordeaux

2 - Données cristallographiques

- Système monoclinique
- Paramètres de la maille

$$a = 26,38 \pm 0,02 \text{ Å}$$
$$b = 4,67 \pm 0,01 \text{ Å} \qquad \beta = 105,2 \pm 0,5°$$
$$c = 14,08 \pm 0,02 \text{ Å}$$

- Volume de la maille : 1675 Å^3
- Groupe spatial C2/c
- Nombre de molécules par maille : 8
- Densité calculée : 1,38 $g.cm^{-3}$
- F(000) = 760
- Nombre de réflexions indépendantes observées avec la radiation $\lambda CuK\alpha$: 932
- Facteur de reliabilité final R = 0,10

3 - Stéréochimie de la molécule

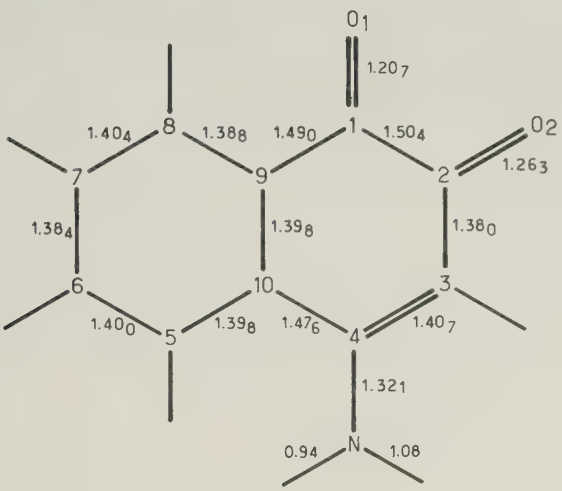


Fig. 2 : Distances interatomiques (Å)

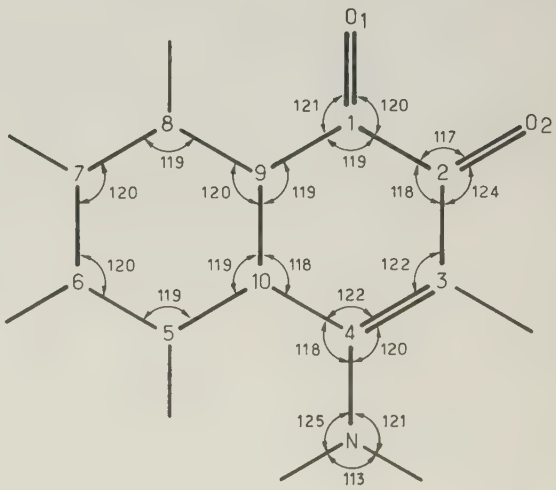


Fig. 3 : Angles de valence (°)

La géométrie de la molécule ne rend pas compte de la formule proposée ci-dessus; en particulier :

- les liaisons des groupements carbonyles ont des longueurs très différentes.
- la longueur de la liaison C-N est plus courte que dans le cas des naphtoquinone-1,4 .
- les liaisons C(2)-C(3) et C(3)-C(4) ont des longueurs intermédiaires entre celles des simple et double liaisons carbone-carbone.

4 - Organisation de la structure

La structure cristalline est organisée en"ensembles structuraux" dont la cohésion est assurée par des liaisons fortement énergétiques, certaines formant des enchainements périodiques.

- Vecteur PBC* de direction moyenne [010]

Ce vecteur rend compte des interactions de superposition de type π établies entre molécules parallèles se déduisant par la translation $\vec{b}$. Les molécules sont inclinées de 47° sur l'axe de la pile et équidistantes de 3,42 Å; le recouvrement de deux molécules se fait de manière à ce qu'un cycle quinonique soit superposé à un cycle phényle.

- Vecteur PBC de direction moyenne [001]

Les piles moléculaires, précédemment décrites, homologues par le glissement $\vec{c}$, sont liées entre elles par les ponts hydrogène N-H...O(2) et forment ainsi des "feuillets" moléculaires parallèles à la direction de plan (100).

N(H)...O(2) = 2,84 Å $\widehat{N - H \ldots O}$ = 155°

la direction de la liaison fait un angle de 17° avec le plan moléculaire.

- Environnement de l'eau

La molécule d'eau, dont l'oxygène est placé sur l'axe binaire, est liée d'une part par ses atomes d'hydrogène à deux groupements C(2)-O(2) et d'autre part à deux groupements aminés de molécules se déduisant par cet axe binaire; la configuration électronique de l'oxygène W est donc tétraédrique (les écarts angulaires à la valeur théorique n'excèdent pas 9°)

W(H)...O(2) = 2,75 Å

N(H)...W = 2,88 Å $\widehat{N - H \ldots W}$ = 150°

(*) "Periodic Bonding Chains" selon la terminologie de HARTMAN et PERDOCK (1952).

Les feuillets, couplés par l'intermédiaire des quatre liaisons hydrogène données par chaque molécule d'eau, forment des "ensembles structuraux". Deux ensembles consécutifs sont reliés entre eux par les forces de Van der Waals.

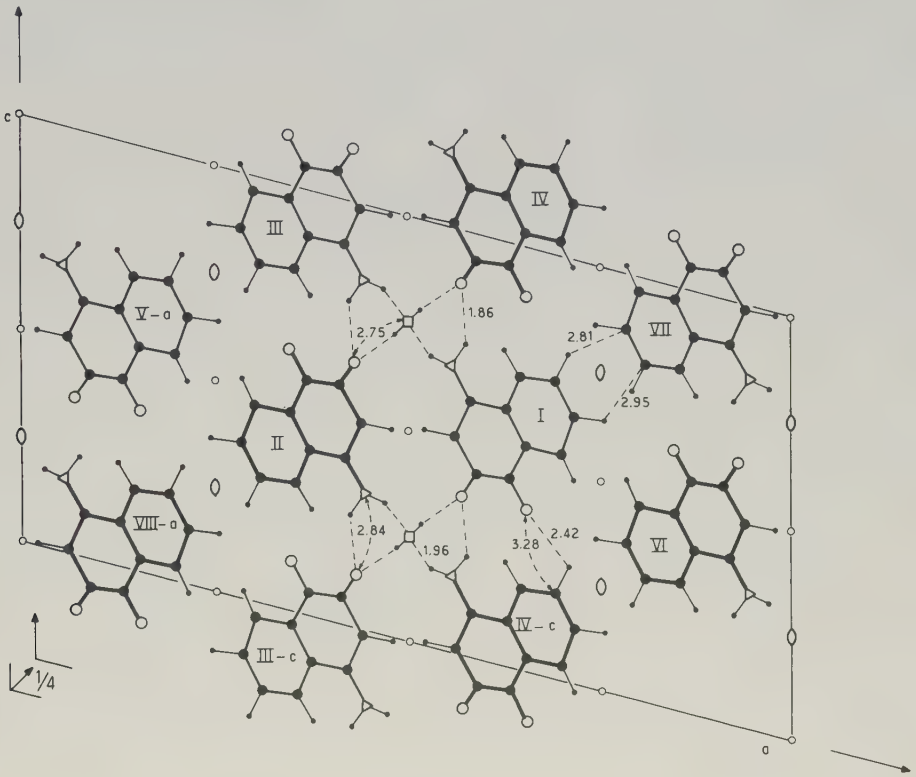


Fig. 4 : Projection suivant [010]

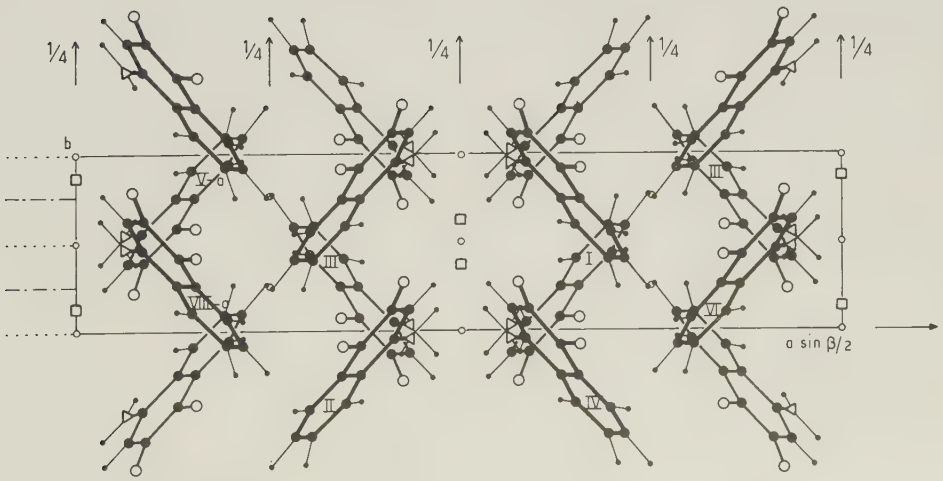
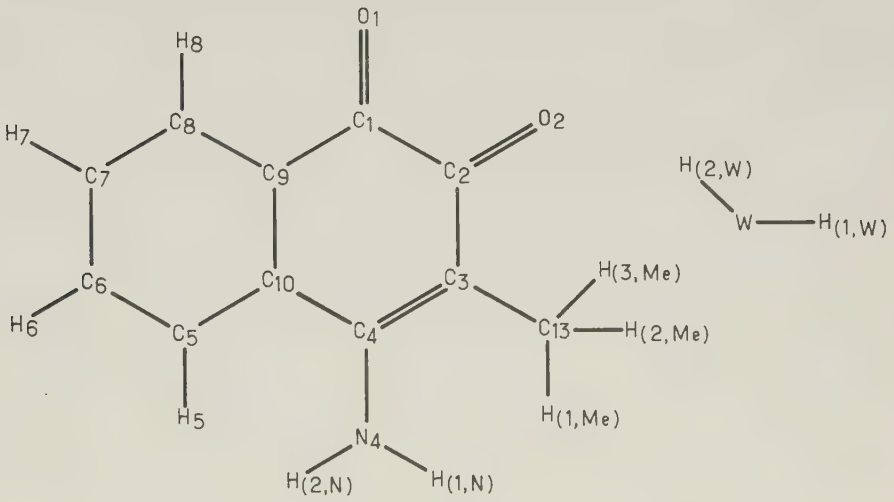


Fig. 5 : Projection suivant [001]

B - METHYL-3 AMINO-4 NAPHTOQUINONE-1,2 , HYDRATEE

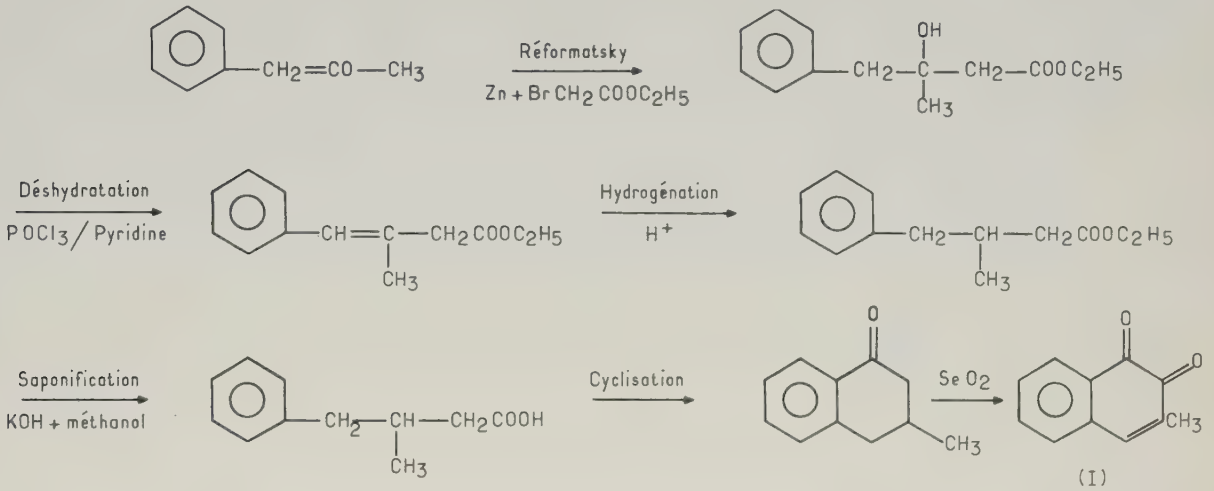
1 - Formule développée



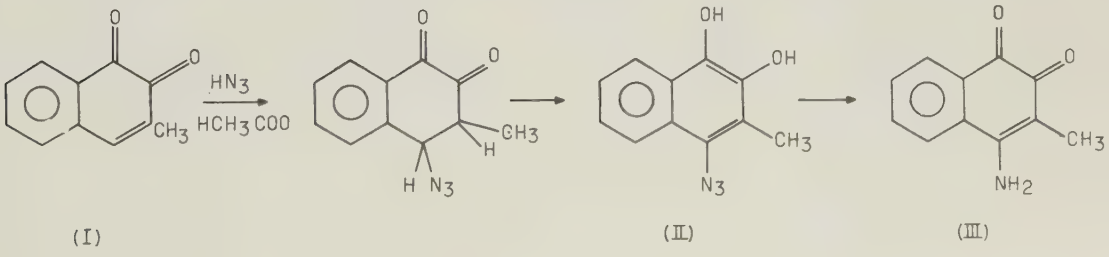
2 - Préparation

L'amino-4 méthyl-3 Naphtoquinone-1,2 a été préparée au laboratoire par Mme HOUSTY et M.GEOFFRE de façon originale.

Par réaction dite de Réformatsky, la benzyl méthyl cétone réagit sur le bromacétate d'éthyle pour donner un hydroxy ester. Celui-ci, après déshydratation, réduction catalytique, saponification et cyclisation conduit à la méthyl-3 tétralone ; la méthyl-3 tétralone est alors oxydée en méthyl-3 naphtoquinone-1,2. Ce schéma est une variante du schéma proposé par WEYGAND et SCHRODER.



L'amination* s'obtient par action d'une solution aqueuse d'azothydrure de sodium sur la méthyl-3 naphtoquinone-1,2 mise en solution acétique.



(*) FIESER et HARTWELL ont appliqué cette méthode pour obtenir l'amino-4 naphtoquinone-1,2.

3 - Cristallisation

Les monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de méthyl-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 dans de la pyridine.

4 - Données cristallographiques

- Système orthorhombique
- Paramètres de la maille

$$a = 4,586 \pm 0,002 \text{ Å}$$
$$b = 14,235 \pm 0,005 \text{ Å}$$
$$c = 29,751 \pm 0,01 \text{ Å}$$

- Volume de la maille : 1942 Å^3
- Groupe spatial : Pbca
- Nombre de molécules par maille : 8
- Densité calculée : 1,33 $g.cm^{-3}$
- F(000) = 864
- Nombre de réflexions indépendantes observées avec la radiation $\lambda CuK\alpha$: 1095
- Facteur de reliabilité final R = 0,063

	x/a	y/b	z/c
C(1)	0,1787 (10)	-0,0015 (3)	0,0991 (1)
C(2)	0,3797 (10)	0,0128 (3)	0,1396 (1)
C(3)	0,3897 (10)	0,1025 (3)	0,1592 (1)
C(4)	0,2366 (10)	0,1770 (3)	0,1411 (1)
C(5)	-0,1311 (10)	0,2406 (3)	0,0858 (1)
C(6)	-0,3205 (10)	0,2271 (3)	0,0496 (1)
C(7)	-0,3395 (10)	0,1399 (3)	0,0291 (1)
C(8)	-0,1776 (10)	0,0657 (3)	0,0457 (1)
C(9)	0,0073 (10)	0,0777 (3)	0,0818 (1)
C(10)	0,0325 (10)	0,1662 (3)	0,1024 (1)
O(1)	0,1654 (9)	-0,0793 (2)	0,0820 (1)
O(2)	0,5227 (8)	-0,0568 (2)	0,1518 (1)
C(13)	0,5807 (12)	0,1157 (3)	0,1996 (1)
N(4)	0,2604 (9)	0,2626 (2)	0,1588 (1)
W	0,6427 (8)	0,3685 (2)	0,2221 (1)
H(1,N)	0,422 (12)	0,271 (4)	0,182 (2)
H(2,N)	0,143 (13)	0,314 (4)	0,148 (2)
H(1,Me)	0,696 (15)	0,066 (4)	0,206 (2)
H(2,Me)	0,741 (14)	0,154 (4)	0,194 (2)
H(3,Me)	0,484 (15)	0,140 (4)	0,227 (2)
H(1,W)	0,808 (11)	0,370 (3)	0,245 (2)
H(2,W)	0,733 (14)	0,397 (4)	0,199 (2)
H(5)	-0,131 (10)	0,302 (3)	0,098 (2)
H(6)	-0,453 (11)	0,282 (3)	0,041 (2)
H(7)	-0,501 (11)	0,128 (3)	0,004 (2)
H(8)	-0,201 (12)	0,001 (3)	0,035 (2)

Coordonnées atomiques et écarts-type

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C(1)	577 (24)	31 (2)	13 (1)	- 1 (2)	12 (6)	16 (12)
C(2)	553 (23)	30 (2)	12 (1)	2 (2)	12 (6)	4 (11)
C(3)	528 (21)	33 (2)	11 (1)	0 (2)	6 (6)	-10 (12)
C(4)	525 (21)	31 (2)	11 (1)	- 2 (2)	24 (6)	-13 (11)
C(5)	577 (24)	35 (2)	13 (1)	1 (2)	16 (6)	-21 (12)
C(6)	591 (27)	44 (2)	12 (1)	6 (2)	- 2 (6)	46 (13)
C(7)	564 (25)	52 (2)	11 (1)	1 (2)	1 (6)	-22 (14)
C(8)	613 (27)	41 (2)	12 (1)	- 3 (2)	1 (6)	-19 (13)
C(9)	529 (23)	33 (2)	10 (1)	- 1 (2)	18 (6)	-20 (12)
C(10)	536 (23)	30 (2)	11 (1)	- 4 (2)	24 (6)	-13 (11)
O(1)	939 (25)	33 (1)	19 (1)	- 12 (2)	-46 (6)	55 (11)
O(2)	786 (21)	34 (1)	15 (1)	2 (1)	-31 (5)	50 (10)
C(13)	657 (27)	50 (2)	12 (1)	- 2 (1)	-22 (6)	- 2 (15)
N(4)	687 (22)	32 (2)	13 (1)	- 6 (2)	-16 (6)	-33 (11)
W	668 (20)	72 (2)	13 (1)	2 (1)	- 1 (5)	-119(11)

Paramètres d'agitation thermique anisotrope et écarts-type

5 - Stéréochimie

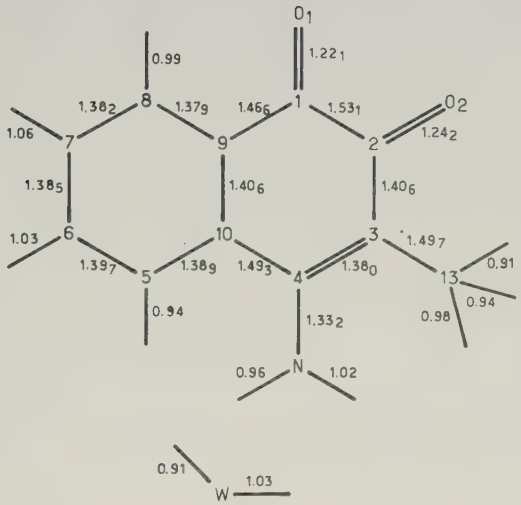


Fig.6 : Distances interatomiques (Å)

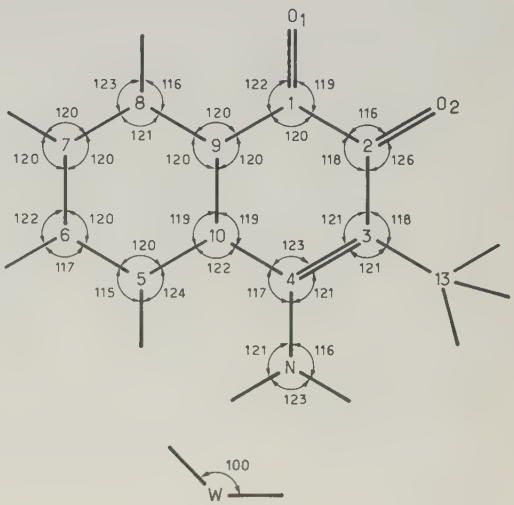


Fig.7 : Angles de valence (°)

Distances	ℓ(Å)	σ(Å)
C(1)-C(2)	1,531	0,005
C(2)-C(3)	1,406	0,005
C(3)-C(4)	1,380	0,005
C(4)-C(10)	1,493	0,005
C(10)-C(5)	1,389	0,005
C(5)-C(6)	1,397	0,006
C(6)-C(7)	1,385	0,006
C(7)-C(8)	1,382	0,006
C(8)-C(9)	1,379	0,005
C(9)-C(1)	1,466	0,005
C(9)-C(10)	1,406	0,005
C(1)-O(1)	1,221	0,005
C(2)-O(2)	1,242	0,005
C(3)-C(13)	1,497	0,006
C(4)-N(4)	1,332	0,005
C(5)-H(5)	0,94	0,05
C(6)-H(6)	1,03	0,05
C(7)-H(7)	1,06	0,05
C(8)-H(8)	0,99	0,05
N(4)-H(1,N)	1,02	0,05
N(4)-H(2,N)	0,96	0,05
C(13)-H(1,Me)	0,91	0,06
C(13)-H(2,Me)	0,94	0,06
C(13)-H(3,Me)	0,98	0,06
W -H(1,W)	1,03	0,05
W -H(2,W)	0,91	0,05

Distances interatomiques et écarts-type

Angles	α(°)	σ(°)
C(9)-C(1)-C(2)	119,7	0,4
C(1)-C(2)-C(3)	117,9	0,4
C(2)-C(3)-C(4)	121,3	0,4
C(3)-C(4)-C(10)	122,7	0,4
C(4)-C(10)-C(9)	118,7	0,4
C(10)-C(9)-C(1)	119,5	0,4
C(9)-C(1)-O(1)	121,7	0,4
C(2)-C(1)-O(1)	118,6	0,4
C(1)-C(2)-O(2)	116,2	0,4
C(3)-C(2)-O(2)	125,9	0,4
C(2)-C(3)-C(13)	117,8	0,4
C(4)-C(3)-C(13)	120,9	0,4
C(3)-C(4)-N(4)	120,5	0,4
C(10)-C(4)-N(4)	116,7	0,4
C(5)-C(10)-C(9)	119,0	0,4
C(10)-C(5)-C(6)	120,3	0,4
C(5)-C(6)-C(7)	120,1	0,4
C(6)-C(7)-C(8)	119,6	0,4
C(7)-C(8)-C(9)	120,9	0,4
C(8)-C(9)-C(10)	120,0	0,4
C(8)-C(9)-C(1)	120,5	0,4
C(5)-C(10)-C(4)	122,3	0,4

Angles de valence et écarts-type

Nous remarquons la perturbation générale de l'enchaînement O(2)-C(2)-C(3)-C(4)-N(4) où les liaisons présentent toutes un caractère mixte.

Planéité

Le noyau carboné n'est pas plan* (χ^2 = 1351 pour 8 degrés de liberté).

En revanche le cycle phényle peut être considéré comme plan (χ^2 = 10,6 pour 4 degrés de liberté); ce plan moyen a pour équation dans le référentiel orthonormé Oxyz.

$$0{,}7424\ x - 0{,}2400\ y - 0{,}6255\ z + 1{,}229 = 0$$

Les écarts des atomes au plan moyen sont les suivants :

	Å		Å
C(5)	0,006	C(1)	-0,011
C(6)	-0,010	C(2)	-0,032
C(7)	0,008	C(3)	-0,057
C(8)	-0,001	C(4)	0,012
C(9)	0,002	O(1)	-0,003
C(10)	0,000	O(2)	-0,009
		C(13)	-0,113
		N(4)	0,055

L'irrégularité de l'enchainement quinonique est particulièrement marquée au niveau des carbones C(2), C(3) et des groupements méthyl et amine. Ces deux substituants sont situés de part et d'autre du plan moyen.

6 - Organisation cristalline

La structure est organisée en "ensembles structuraux" dont la cohésion est assurée par des liaisons fortement énergétiques, certaines formant des enchaînements périodiques.

- Vecteur PBC de direction moyenne [100]

Ce vecteur rend compte des interactions de superposition de type π établies entre molécules parallèles se déduisant par la translation $\vec{a}$ (Fig. 9). Les molécules sont inclinées de 42° sur l'axe [100] de la pile et équidistantes de 3,40 Å. Il résulte de ceci un recouvrement très important des cycles phényle et quinonique. Nous noterons en particulier neuf contacts entre atomes de carbone inférieurs à 3,58 Å.

(*) Cette observation a déjà été faite : en série naphtoquinone-1,2 (SCHVOERER,1970)
en série naphtoquinone-1,4 (COURSEILLE,1969)

- Vecteur PBC de direction moyenne [010]

Il rend compte de liaisons hydrogène établies entre les groupements carbonyle C(2)-O(2) et amine de deux molécules homologues par un plan de glissement (Fig. 8).

$N(4,I)...O(2,VI) = 2,89$ Å $H(2,N,I)...O(2,VI) = 2,00$ Å

$\widehat{N-H...O} = 170°$

la direction de la liaison fait un angle de 18° avec le plan moléculaire.

Ces liaisons hydrogène associent les piles homologues par le plan de glissement en "feuillets" de direction (001).

- Liaisons hydrogène données par l'eau

La molécule d'eau est liée par ses deux atomes d'hydrogène à l'oxygène O(2) d'un groupement carbonyle et à l'atome d'oxygène d'une autre molécule d'eau homologue par plan de glissement; elle est en outre liée, dans les directions des orbitales qui décrivent les doublets de l'oxygène, au groupement amine d'une autre molécule et à une autre molécule d'eau.

$W(I)...O(2,VI+a) = 2,80$ Å $H(2,W)...O(2,VI+a) = 1,91$ Å

$\widehat{W-H...O} = 170°$

$W(I)...W(VIII) = 2,83$ Å $H(1,W,I)...W(VIII) = 1,81$ Å

$\widehat{W-H...W} = 169°$

$N(4,I)...W(I) = 2,98$ Å $H(1,N,I)...W(I) = 2,09$ Å

$\widehat{N-H...W} = 175°$

Ces liaisons hydrogène associent deux "feuillets" consécutifs en un "ensemble" structural de même direction (001).

La cohésion de deux ensembles consécutifs ne fait intervenir aucune liaison dirigée.

Remarques :
- les groupements carbonyle C(2)-O(2) et amine participent chacun à deux liaisons hydrogène, la molécule d'eau à trois liaisons.
- le groupement carbonyle C(1)-O(1) n'entre pas en liaison hydrogène.
- deux contacts étroits entre atomes de carbone et d'oxygène attirent l'attention :

C(6,I)...O(1,VI-a)	= 3,32 Å	H(6,I)...O(1,VI-a)	= 2,52 Å
		C-H...O	= 134°
C(5,I)...O(2,VI)	= 3,52 Å	H(5,I)...O(2,VI)	= 2,62 Å
		C-H...O	= 160°

Les distances les plus courtes sont en Å

W(I).....O(2,VI+a)	= 2,80	C(4,I).....C(5,I+a)	= 3,46
W(I).....W(VIII)	= 2,83	C(4,I).....C(6,I+a)	= 3,47
O(2,I).....O(1,I+a)	= 3,62	C(10,I).....C(6,I+a)	= 3,47
W(I).....O(2,VI)	= 3,85	C(2,I).....C(9,I+a)	= 3,48
W(I).....O(2,III+a)	= 3,97	C(1,I).....C(8,I+a)	= 3,49
		C(9,I).....C(7,I+a)	= 3,50
O(2,VI).....N(4,I)	= 2,89	C(3,I).....C(10,I+a)	= 3,52
W(I).....N(4,I)	= 2,98	C(2,I).....C(8,I+a)	= 3,53
O(1,VI).....N(4,I)	= 3,22	C(13,Me,I)....C(4,I+a)	= 3,58
W(I).....N(4,I+a)	= 3,72	C(13,Me,I)....C(10,I+a)	= 3,63
W(I).....N(4,VIII)	= 3,89	C(10,I).....C(7,I+a)	= 3,63
		C(1,I).....C(7,I+a)	= 3,64
O(1,VI-a).....C(6,I)	= 3,32	C(3,I).....C(5,I+a)	= 3,67
O(1,VI).....C(5,I)	= 3,34	C(3,I).....C(9,I+a)	= 3,67
O(2,I).....C(1,I+a)	= 3,48	C(8,I).....C(8,V)	= 3,68
O(1,V).....C(7,I)	= 3,51	C(6,I).....C(7,II)	= 3,73
O(2,VI).....C(5,I)	= 3,52	C(6,I).....C(6,II)	= 3,79
O(2,I).....C(9,I+a)	= 3,60	C(4,I).....C(10,I+a)	= 3,83
O(1,V).....C(8,I)	= 3,80	C(7,I).....C(6,II)	= 3,84
O(1,I).....C(8,I+a)	= 3,81	C(2,I).....C(1,I+a)	= 3,86
O(2,I).....C(8,I+a)	= 3,86	C(2,I).....C(10,I+a)	= 3,87
W(I).....C(2,VI)	= 3,88	C(9,I).....C(8,I+a)	= 3,87
O(1,VI).....C(4,I)	= 3,92	C(5,I).....C(6,I+a)	= 3,88
O(1,VI).....C(10,I)	= 3,93	C(9,I).....C(8,I+a)	= 3,89
O(2,VI).....C(4,I)	= 3,99	C(4,I).....C(7,I+a)	= 3,89
		C(13,Me,I)....C(3,I+a)	= 3,90
N(4,I).....C(5,I+a)	= 3,55	C(3,I).....C(6,I+a)	= 3,94
N(4,I+a).....C(13,Me,I)	= 3,58	C(3,I).....C(8,I+a)	= 3,95
N(4,I).....C(2,VI)	= 3,66	C(2,I).....C(7,I+a)	= 3,98
N(4,I).....C(1,VI)	= 3,81	C(1,I).....C(9,I+a)	= 4,00
N(4,I).....C(6,I+a)	= 3,81		
		H(2,Me,I).....C(4,I+a)	= 2,78
H(1,W,I).....W(VIII)	= 1,81	H(2,N,I).....C(2,VI)	= 2,85
H(2,W,I).....O(2,VI+a)	= 1,91	H(6,II).....C(7,I)	= 2,94
H(2,N,I).....O(2,VI)	= 2,00	H(7,II).....C(6,I)	= 2,99
H(1,N,I).....W(I)	= 2,09		
H(6,I).....O(1,VI-a)	= 2,52	H(1,W,I).....H(1,W,VIII)	= 2,31
H(5,I).....O(2,VI)	= 2,62	H(1,W,I).....H(1,Me,VI+a)	= 2,43
H(2,N,I).....O(1,VI)	= 2,63	H(7,I).....H(8,V)	= 2,57
H(5,I).....O(1,VI)	= 2,77	H(1,W,I).....H(2,W,VIII)	= 2,59

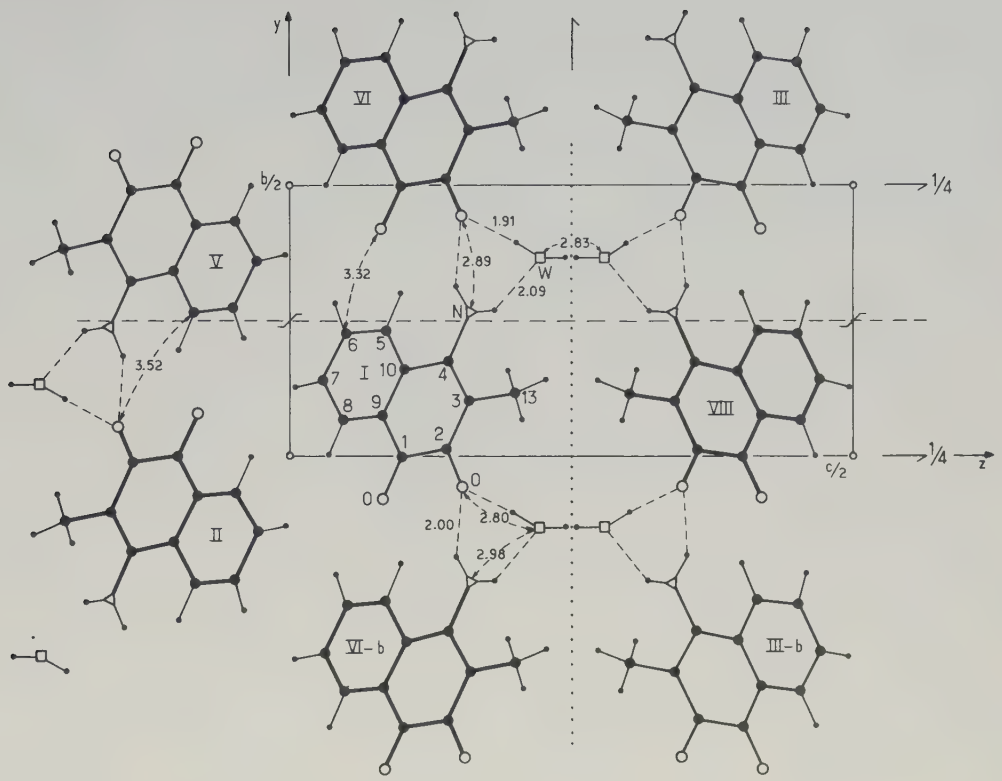


Fig. 8 : Projection suivant [100]

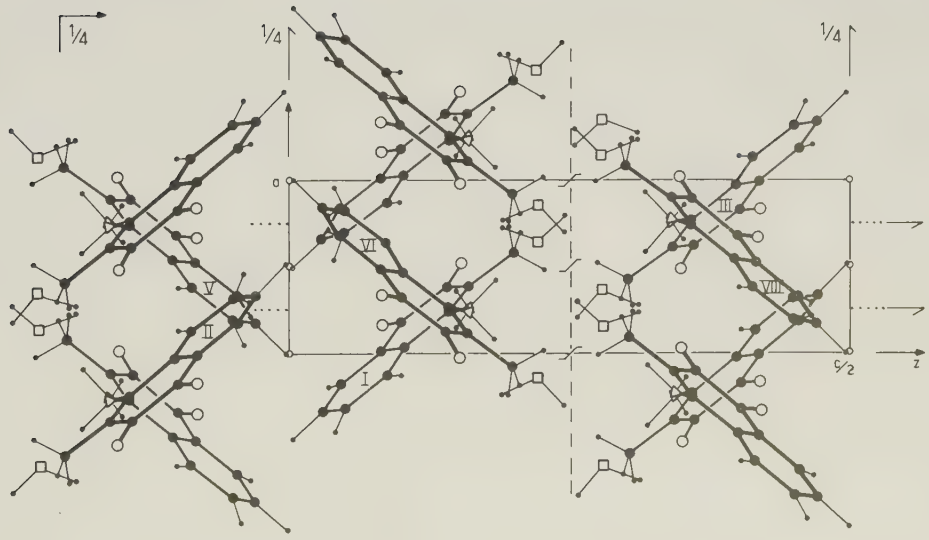


Fig. 9 : Projection suivant [010]

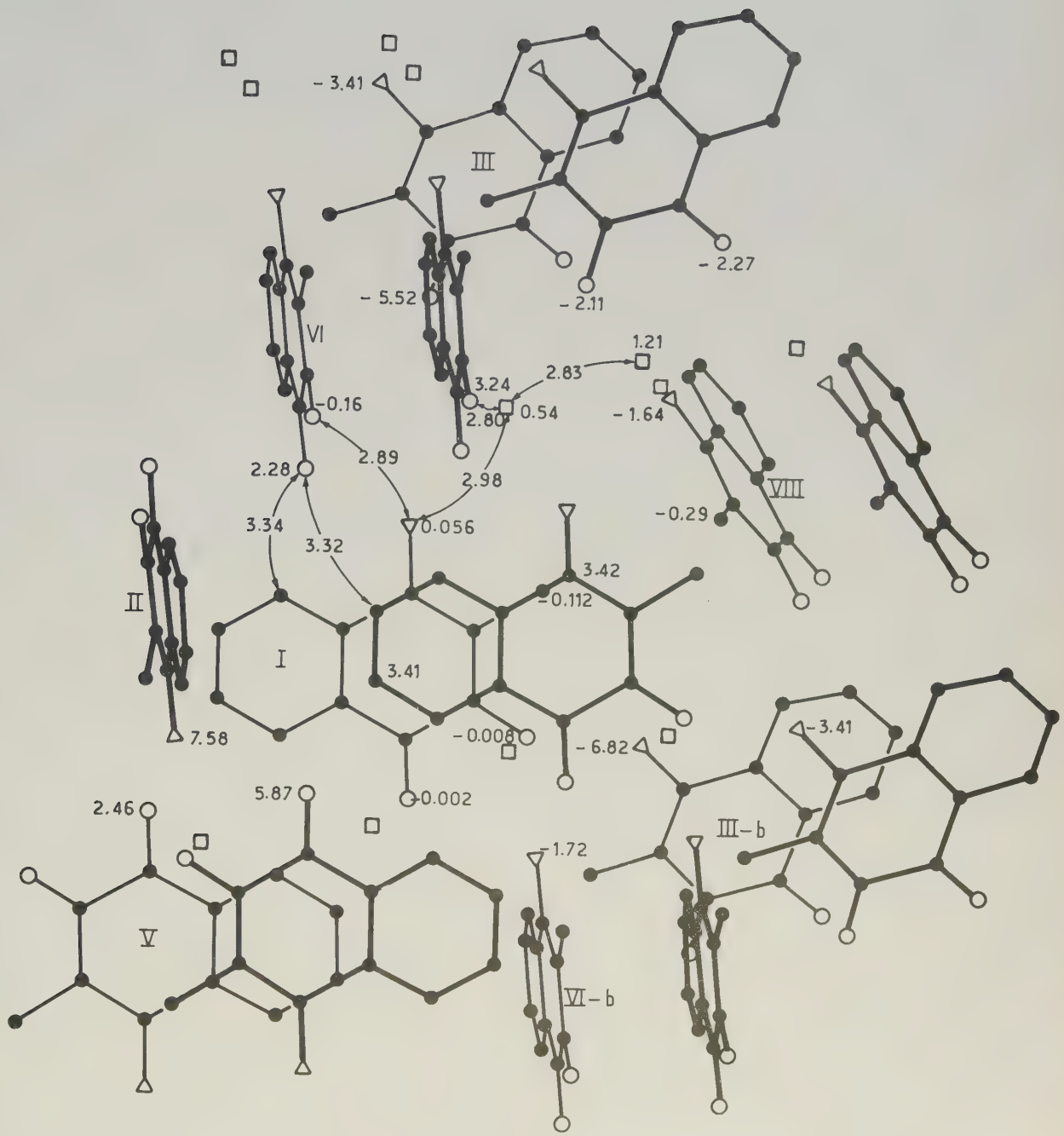
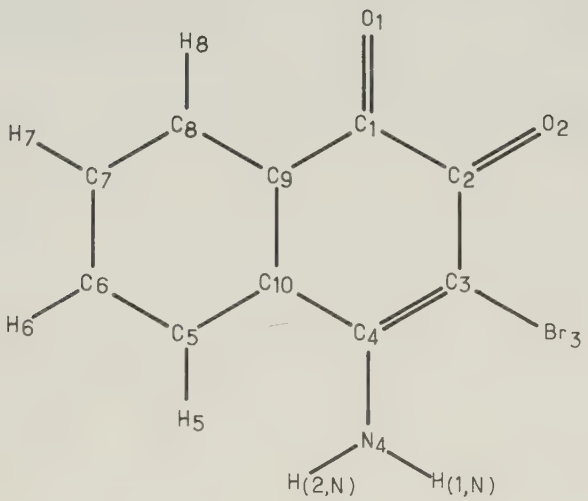
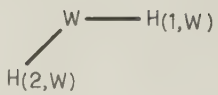


Fig. 10 : Projection de la structure sur le plan moyen de la molécule I
(cotes et distances en Å)

C - BROMO-3 AMINO-4 NAPHTOQUINONE-1,2 HYDRATEE

1 - Formule développée



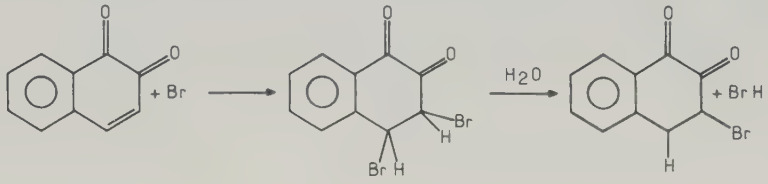


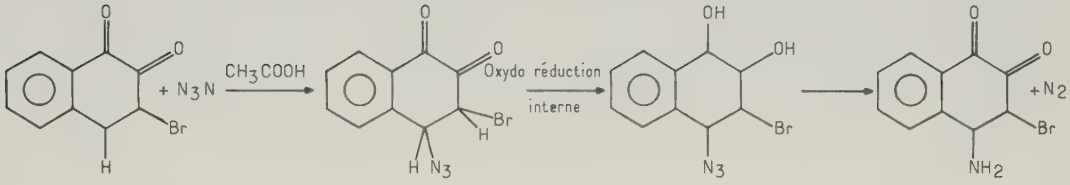
2 - Préparation

Le composé étudié a été préparé au laboratoire par Mme HOUSTY et M.GEOFFRE selon la méthode indiquée par ZINCKE (1886).

La naphtoquinone-1,2 commerciale, soigneusement purifiée, mise en solution acétique réagit à 70° sur le brome en quantité équimoléculaire pour donner un composé intermédiaire, peu stable, la dihydro-3,4 dibromo-3,4 naphtoquinone-1,2. Ce composé chauffé légèrement en présence d'eau évolue vers la bromo-3 naphtoquinone-1,2.

L'amination s'obtient par action de l'azothydure de sodium en solution aqueuse sur la bromo-3 naphtoquinone-1,2 mise en solution acétique.





3 - Cristallisation

Les monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 dans de la pyridine.

4 - Données cristallographiques

- Système monoclinique
- Paramètres de la maille

  a = 14,378 ± 0,002 Å
  b = 4,830 ± 0,002 Å β = 98,09 ± 0,02°
  c = 14,311 ± 0,002 Å

- Volume de la maille : 984 $Å^3$
- Groupe spatial : $P2_1/c$
- Nombre de molécules par maille : 4
- Densité calculée : 1,82 $g.cm^{-3}$
- F(000) = 536
- Nombre de réflexions indépendantes observées avec la radiation λCuKα : 1364
- Facteur de reliabilité final : R = 0,054

	x/a	y/b	z/c
C(1)	0,3043 (5)	0,6593 (15)	0,4715 (4)
C(2)	0,2229 (5)	0,8578 (15)	0,4468 (4)
C(3)	0,1845 (5)	0,8806 (15)	0,3511 (4)
C(4)	0,2180 (5)	0,7316 (14)	0,2794 (4)
C(5)	0,3280 (5)	0,3680 (15)	0,2318 (5)
C(6)	0,3991 (5)	0,1756 (16)	0,2557 (5)
C(7)	0,4410 (5)	0,1488 (16)	0,3483 (5)
C(8)	0,4097 (5)	0,3049 (16)	0,4185 (5)
C(9)	0,3367 (5)	0,4926 (16)	0,3955 (4)
C(10)	0,2940 (5)	0,5283 (14)	0,3020 (4)
O(1)	0,3398 (4)	0,6424 (14)	0,5532 (3)
O(2)	0,1973 (4)	0,9972 (13)	0,5125 (3)
Br(3)	0,08403(5)	1,1324 (2)	0,32039(5)
N(4)	0,1829 (4)	0,7691 (14)	0,1902 (3)
W	0,0649 (5)	0,3574 (15)	0,5692 (4)
H(5)	0,307 (8)	0,356 (24)	0,167 (8)
H(6)	0,414 (8)	0,057 (25)	0,213 (8)
H(7)	0,486 (8)	0,034 (25)	0,365 (8)
H(8)	0,438 (8)	0,259 (28)	0,487 (8)
H(1,N)	0,130 (8)	0,809 (25)	0,185 (8)
H(2,N)	0,198 (8)	0,652 (23)	0,159 (8)
H(1,W)	0,083 (8)	0,191 (25)	0,539 (8)

Coordonnées atomiques et écarts-type

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C(1)	40 (3)	396 (41)	24 (3)	9 (16)	- 2 (5)	-13 (18)
C(2)	44 (3)	312 (36)	20 (3)	19 (15)	5 (5)	-38 (18)
C(3)	40 (3)	333 (37)	22 (3)	9 (16)	6 (5)	-10 (18)
C(4)	34 (3)	253 (33)	17 (3)	11 (13)	1 (4)	-41 (15)
C(5)	49 (4)	346 (40)	25 (4)	-12 (18)	12 (6)	-21 (18)
C(6)	50 (4)	301 (42)	43 (4)	-41 (18)	23 (6)	10 (18)
C(7)	43 (4)	290 (40)	48 (4)	20 (20)	13 (6)	14 (18)
C(8)	44 (4)	311 (40)	39 (4)	40 (17)	1 (6)	- 2 (17)
C(9)	44 (4)	292 (35)	23 (3)	16 (15)	6 (5)	-80 (17)
C(10)	43 (4)	219 (34)	25 (3)	10 (14)	9 (5)	-11 (16)
O(1)	67 (4)	777 (42)	23 (2)	-20 (15)	-10 (4)	173(20)
O(2)	66 (4)	529 (32)	20 (2)	-24 (13)	2 (4)	110(17)
Br(3)	43,0(0,3)	414 (4)	37.5(0,3)	16 (2)	4.8(0,5)	31 (2)
N(4)	48 (3)	376 (32)	18 (2)	14 (13)	2 (4)	3 (16)
W	73 (4)	744 (44)	46 (3)	-122(19)	-11 (6)	81 (22)

Paramètres d'agitation thermique anisotrope et écarts-type

5 - Stéréochimie

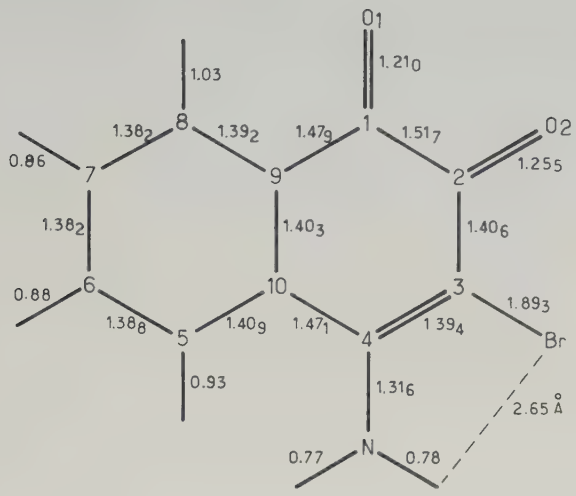


Fig. 11 : Distances interatomiques (Å)

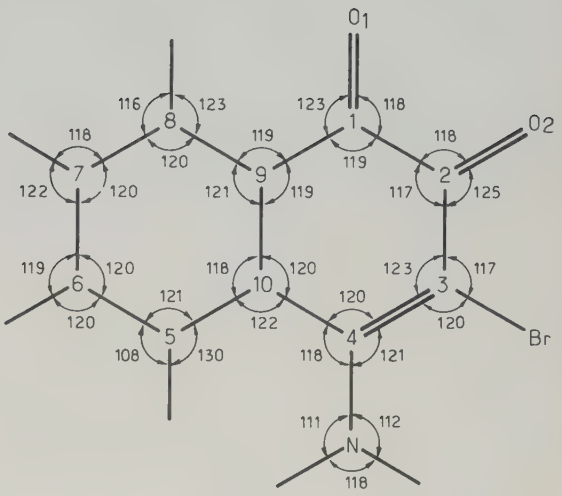


Fig. 12 : Angles de valence (°)

Distances	ℓ(Å)	σ(Å)
C(1)-C(2)	1,517	0,009
C(2)-C(3)	1,406	0,009
C(3)-C(4)	1,394	0,008
C(4)-C(10)	1,471	0,008
C(10)-C(5)	1,409	0,009
C(5)-C(6)	1,388	0,010
C(6)-C(7)	1,382	0,010
C(7)-C(8)	1,382	0,010
C(8)-C(9)	1,392	0,010
C(9)-C(10)	1,403	0,009
C(9)-C(1)	1,479	0,009
C(1)-O(1)	1,211	0,009
C(2)-O(2)	1,255	0,008
C(3)-Br(3)	1,893	0,006
C(4)-N(4)	1,316	0,008
C(5)-H(5)	0,93	0,12
C(6)-H(6)	0,89	0,12
C(7)-H(7)	0,86	0,12
C(8)-H(8)	1,04	0,12
N(4)-H(1,N)	0,78	0,12
N(4)-H(2,N)	0,77	0,12
W -H(1,W)	0,97	0,12

Distances interatomiques et écarts-type

Angles	α(°)	σ(°)
C(2)-C(1)-C(9)	119,0	0,6
C(3)-C(2)-C(1)	117,5	0,6
C(4)-C(3)-C(2)	123,2	0,6
C(3)-C(4)-C(10)	120,4	0,6
C(4)-C(10)-C(9)	120,2	0,6
C(10)-C(9)-C(1)	119,6	0,6
C(9)-C(1)-O(1)	122,7	0,6
C(2)-C(1)-O(1)	118,3	0,6
C(1)-C(2)-O(2)	117,6	0,6
C(3)-C(2)-O(2)	124,8	0,6
C(2)-C(3)-Br(3)	117,3	0,5
C(4)-C(3)-Br(3)	119,5	0,5
C(3)-C(4)-N(4)	121,2	0,6
C(10)-C(4)-N(4)	118,5	0,6
C(5)-C(10)-C(9)	117,6	0,6
C(10)-C(5)-C(6)	120,7	0,6
C(5)-C(6)-C(7)	120,4	0,7
C(6)-C(7)-C(8)	120,2	0,7
C(7)-C(8)-C(9)	119,8	0,7
C(8)-C(9)-C(10)	121,3	0,6
C(8)-C(9)-C(1)	119,1	0,6
C(5)-C(10)-C(4)	122,1	0,6

Angles de valence et écarts-type

Les valeurs présentées ci-dessus attirent l'attention sur trois points :

- l'existence d'une liaison de chélation N-H...Br(Br...H = 2,65 Å)
- la nette différence des liaisons carbonyle (t = 3,7)
- la perturbation générale de l'enchaînement O(2)-C(2)-C(3)-C(4)-N(4) ; il s'agit d'une délocalisation des liaisons qui acquièrent toutes un caractère mixte très marqué.

Planéité

Le noyau carboné n'est pas plan (χ^2 = 57 , ν = 8).

En revanche, le cycle phényle peut être considéré comme plan (χ^2=9,8, ν = 4); l'équation de son plan moyen, rapportée au référentiel orthonormé Oxyz' et les écarts des atomes à ce plan sont :

$$0{,}6924\ x + 0{,}7095\ y - 0{,}1312\ z' - 3{,}7582 = 0$$

	Å		Å
C(5)	0,014	C(1)	-0,003
C(6)	-0,016	C(2)	-0,053
C(7)	0,007	C(3)	-0,045
C(8)	0,003	C(4)	0,009
C(9)	-0,005	O(1)	0,026
C(10)	-0,003	O(2)	-0,043
		Br(3)	-0,083
		N(4)	0,078

Nous noterons l'irrégularité affectant tout l'enchaînement quinonique, irrégularité très marquée au niveau des carbones C(2) et C(3) et au niveau des substituants O(1) et N(4) situés tous deux au dessus du plan et O(2) et Br(3) situés au dessous.

6 - Organisation cristalline

La structure cristalline est organisée en "ensembles structuraux" dont la cohésion est assurée par des liaisons fortement énergétiques, certaines formant des enchaînements périodiques.

- Vecteur PBC de direction moyenne [010]

Ce vecteur rend compte des interactions de superposition de type π établies entre molécules parallèles se déduisant par la translation $\vec{b}$ (Fig. 14). Les molécules sont inclinées de 45° sur l'axe [010] de la pile et équidistantes de 3,43 Å : il résulte de ceci un recouvrement très important des cycles phényle et quinonique.

Quelques contacts étroits entre atomes de carbone sont à noter, particulièrement un contact à 3,43 Å entre C(4,I) et C(6,I+b) ; deux contacts brome-carbone sont également remarquables Br(3,I)...C(4,I+b) = 3,57 Å, Br(3,I)...C(10,I+b) = 3,61 Å.

- Vecteur PBC de direction moyenne [001]

Il rend compte des liaisons hydrogène établies entre les groupements carbonyle C(2)-O(2) et amine de deux molécules homologues par plan de glissement (Figure 13).

N(4,IV+b)...O(2,I) = 2,88 Å H(2,N,IV+b)...O(2,I) = 2,21 Å

$\widehat{N-H...O}$ = 145°

La direction de la liaison fait un angle de 29° avec le plan moléculaire.

Ces liaisons hydrogène associent les piles homologues par le plan de glissement, en "feuillets" de direction (100).

- Liaisons hydrogène données par l'eau.

La molécule d'eau est liée par un de ses atomes d'hydrogène à un groupement carbonyle C(2)-O(2), par l'autre atome d'hydrogène à un atome de brome et à une molécule d'eau centrosymétrique; elle est liée en outre dans la direction des orbitales qui décrivent les doublets de l'atome d'oxygène à un groupement amine et à la même molécule d'eau.

W(I)...W(II+b+c) = 2,87 Å

W(I)...Br(3,II+b+c) = 3,69 Å

O(2,I)...W(I+b) = 2,78 Å H(1,W,I+b)...O(2,I) = 1,98 Å

$\widehat{W-H...O}$ = 139°

W(I)...N(4,IV+b) = 2,88 Å H(1,N,IV+b)...W(I) = 2,40 Å

$\widehat{N-H...W}$ = 121°

Ces liaisons associent deux feuillets consécutifs en un "ensemble" structural de direction (100).

La cohésion de deux ensembles consécutifs ne fait intervenir aucune liaison dirigée.

Remarques

- le groupement carbonyle C(2)-O(2), le groupement amine, l'atome de brome participent chacun à deux liaisons hydrogène.
- la molécule d'eau participe à quatre liaisons dont l'une est bifide.
- le groupement carbonyle C(1)-O(1) n'entre pas en liaison hydrogène.
- deux contacts étroits retiennent l'attention :

O(1,I)...C(6,IV) = 3,29 Å O(1,I)...H(6,IV) = 2,57 Å
C-H...O = 138°

O(2,I)...C(5,IV+b)=3,49 Å O(2,I)...H(5,IV+b)=2,63 Å
C-H...O = 152°

Les distances les plus courtes sont en Å

O(2,I).....W(I+b)	= 2,78
W(I).....W(II+b+c)	= 2,87
O(2,I).....O(1,I+b)	= 3,73
O(2,I).....N(4,IV+b)	= 2,88
W(I).....N(4,IV+b)	= 2,88
O(1,I).....N(4,IV+b)	= 3,22
W(I).....N(4,IV)	= 3,77
W(I).....Br(3,IV+b)	= 3,57
W(II+b+c).....Br(3,I)	= 3,69
W(I+b).....Br(3,I)	= 3,77
O(1,I).....C(6,IV)	= 3,29
O(2,I).....C(5,IV+b)	= 3,49
O(1,I).....C(5,IV+b)	= 3,50
O(1,I).....C(5,IV)	= 3,57
O(2,I).....C(1,I+b)	= 3,63
O(2,I).....C(9,I+b)	= 3,67
O(2,I).....C(8,I+b)	= 3,81
W(I+b).....C(2,I)	= 3,90
O(1,I).....C(8,I+b)	= 3,94
O(1,I).....C(4,IV+b)	= 3,94
O(2,I).....C(4,IV+b)	= 3,95
W(I).....C(4,IV+b)	= 4,00
Br(3,I).....Br(3,III)	= 3,79
Br(3,III).....N(4,I)	= 3,88
Br(3,I).....N(4,I+b)	= 3,96
Br(3,I).....C(4,I+b)	= 3,57
Br(3,I).....C(10,I+b)	= 3,61
Br(3,I).....C(3,I+b)	= 3,89
N(4,I).....C(5,I+b)	= 3,57
N(4,IV+b).....C(2,I)	= 3,66
N(4,I).....C(6,I+b)	= 3,68
N(4,IV+b).....C(1,I)	= 3,81
C(4,I).....C(6,I+b)	= 3,43
C(2,I).....C(8,I+b)	= 3,51
C(10,I).....C(6,I+b)	= 3,57
C(4,I).....C(5,I+b)	= 3,57
C(1,I).....C(8,I+b)	= 3,59
C(2,I).....C(9,I+b)	= 3,60
C(9,I).....C(7,I+b)	= 3,61
C(3),I).....C(10,I+b)	= 3,62
C(10,I).....C(7,I+b)	= 3,67
C(3,I).....C(9,I+b)	= 3,68
C(1,I).....C(7,I+b)	= 3,68
C(3,I).....C(5,I+b)	= 3,70
C(6,I).....C(7,III+a)	= 3,70
C(6,I).....C(6,III+a)	= 3,80
C(4,I).....C(7,I+b)	= 3,80
C(3,I).....C(6,I+b)	= 3,82
C(3,I).....C(8,I+b)	= 3,84
C(7,I).....C(6,III+a)	= 3,87
C(2,I).....C(7,I+b)	= 3,88
C(3,I).....C(7,I+b)	= 3,91
C(5,I).....C(7,III+a)	= 3,91
H(1,W,I+b) ...O(2,I)	= 1,98
H(2,N,IV+b)...O(2,I)	= 2,21
H(1,N,IV+b)...W(I)	= 2,40
H(6,IV).....O(1,I)	= 2,57
H(5,IV+b).....O(2,I)	= 2,63
H(1,N,I).....Br(3,III)	= 3,19

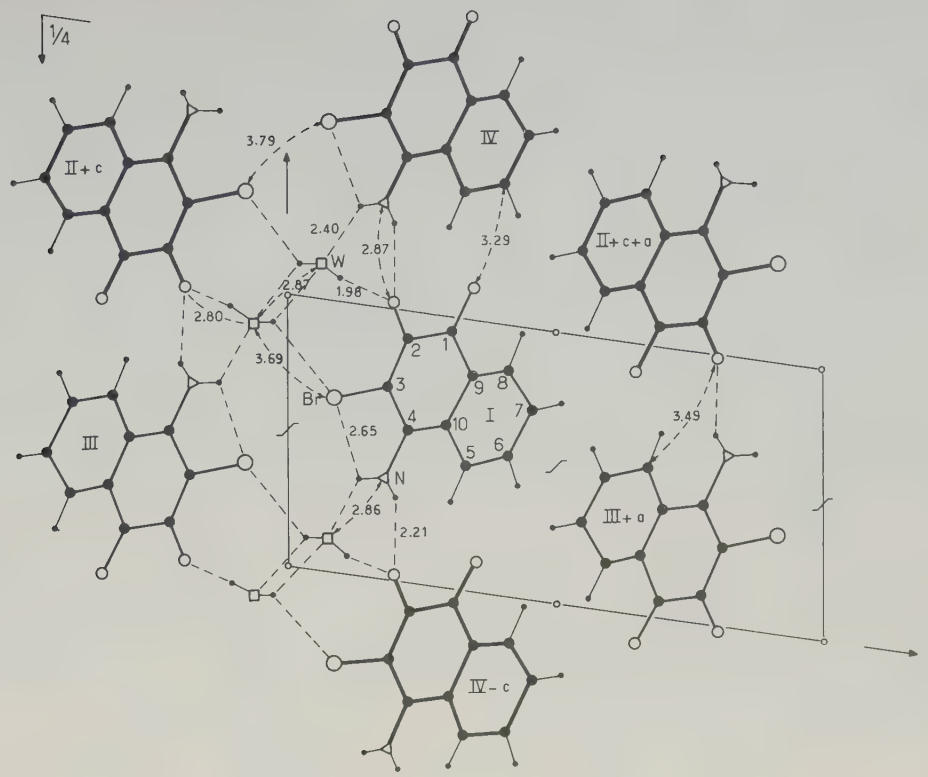


Fig. 13 : Projection suivant [010]

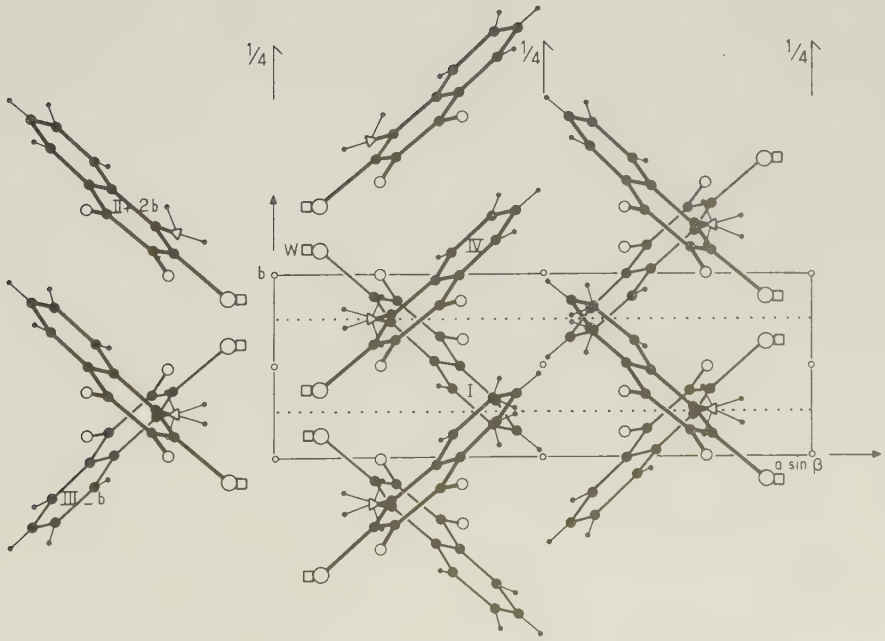


Fig. 14 : Projection suivant [001]

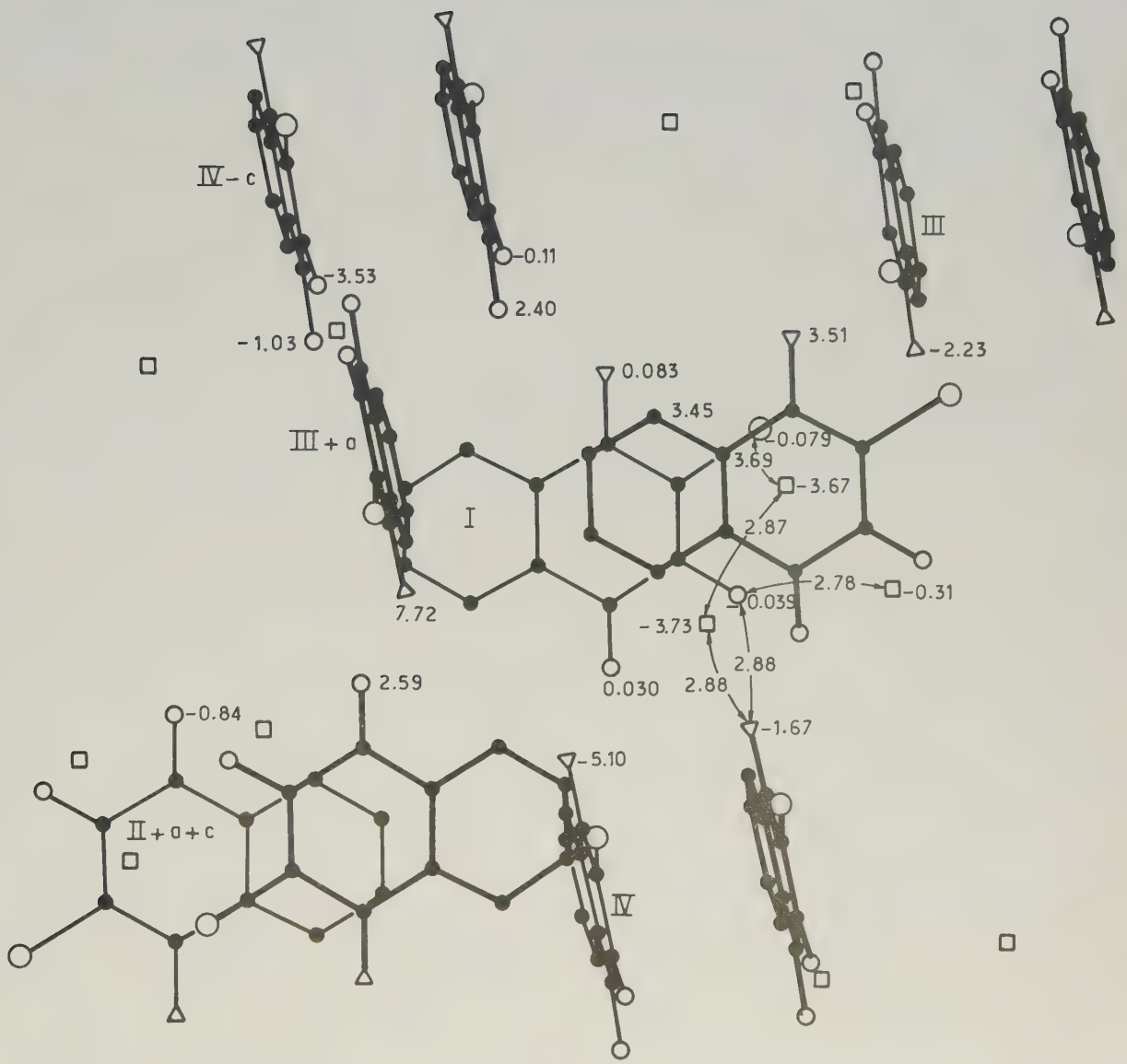
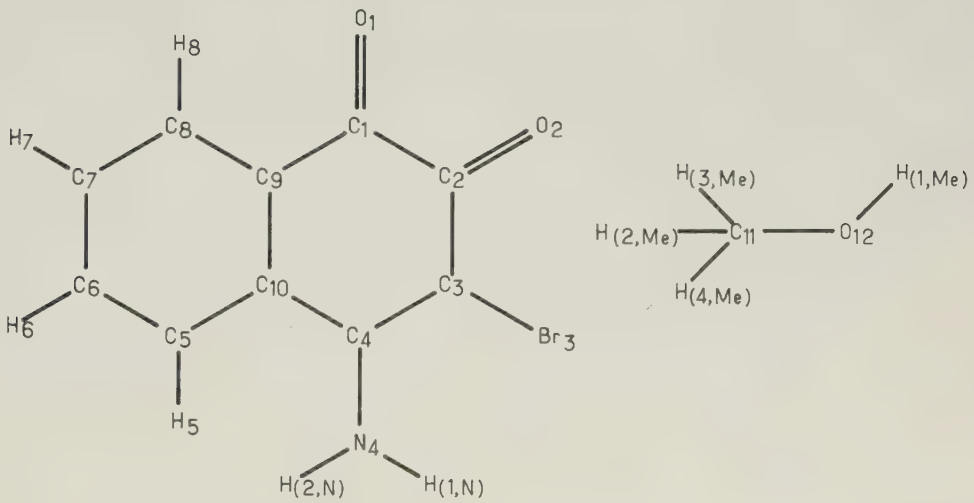


Fig. 15 : Projection sur le plan moyen de la molécule I
(cotes et distances en Å)

D - COMPLEXE BROMO-3 AMINO-4 NAPHTOQUINONE-1,2 ET METHANOL

1 - Formule développée



2 - Cristallisation

Les monocristaux ont été obtenus par refroidissement lent d'une solution de bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 dans le mélange pentachloroéthane-méthanol.

3 - Données cristallographiques

- Système monoclinique
- Paramètres de la maille

$a = 16,190 \pm 0,008$ Å
$b = 4,771 \pm 0,003$ Å $\quad \beta = 97,73 \pm 0,05°$
$c = 14,235 \pm 0,005$ Å

- Volume de la maille : 1090 $Å^3$
- Groupe spatial : $P2_1/c$
- Nombre de molécules par maille : 4
- Densité calculée : 1,73 $g.cm^{-3}$
- F(000) : 568
- Nombre de réflexions indépendantes observées avec la radiation $\lambda CuK\alpha$: 1813
- Facteur de reliabilité final R = 0,045

	x/a	y/b	z/c
C(1)	0,3240 (3)	0,6667 (10)	-0,0228 (3)
C(2)	0,2512 (3)	0,8666 (9)	-0,0185 (3)
C(3)	0,2159 (3)	0,8714 (10)	0,0652 (3)
C(4)	0,2461 (3)	0,7178 (9)	0,1472 (3)
C(5)	0,3447 (3)	0,3497 (10)	0,2213 (3)
C(6)	0,4095 (3)	0,1629 (10)	0,2166 (3)
C(7)	0,4473 (3)	0,1419 (10)	0,1355 (3)
C(8)	0,4188 (3)	0,3074 (10)	0,0579 (3)
C(9)	0,3532 (3)	0,4922 (9)	0,0613 (3)
C(10)	0,3153 (3)	0,5163 (9)	0,1440 (3)
O(1)	0,3569 (2)	0,6590 (8)	-0,0944 (2)
O(2)	0,2285 (2)	1,0120 (8)	-0,0904 (2)
Br(3)	0,12353(3)	1,1120 (1)	0,06951(3)
N(4)	0,2139 (2)	0,7480 (9)	0,2263 (2)
O(15)	-0,1109 (3)	1,6113 (10)	0,1798 (3)
C(16)	-0,0444 (4)	1,4796 (17)	0,1422 (5)
H(5)	0,321 (4)	0,373 (14)	0,280 (4)
H(6)	0,430 (4)	0,054 (14)	0,273 (4)
H(7)	0,489 (4)	0,009 (14)	0,131 (4)
H(8)	0,441 (4)	0,293 (14)	-0,001 (4)
H(1,N)	0,176 (4)	0,914 (14)	0,233 (4)
H(2,N)	0,238 (4)	0,676 (14)	0,274 (4)
H(1,Me)	-0,149 (5)	1,539 (17)	0,136 (5)
H(2,Me)	-0,011 (5)	1,630 (16)	0,146 (5)
H(3,Me)	-0,073 (5)	1,367 (16)	0,085 (5)
H(4,Me)	-0,011 (5)	1,405 (16)	0,200 (5)

Coordonnées atomiques et écarts-type

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C(1)	31 (2)	362 (21)	22 (2)	- 9 (10)	16 (3)	-12 (10)
C(2)	32 (2)	313 (19)	23 (2)	-10 (10)	8 (3)	-18 (10)
C(3)	26 (2)	332 (20)	29 (2)	-16 (11)	15 (3)	- 9 (9)
C(4)	26 (2)	299 (19)	25 (2)	-15 (10)	12 (3)	-31 (9)
C(5)	35 (2)	347 (21)	29 (2)	-11 (11)	9 (3)	-32 (10)
C(6)	35 (2)	373 (23)	39 (2)	26 (12)	2 (3)	- 5 (11)
C(7)	31 (2)	353 (22)	47 (2)	-26 (13)	11 (3)	- 9 (11)
C(8)	31 (2)	364 (23)	39 (2)	-34 (12)	22 (3)	-14 (10)
C(9)	29 (2)	294 (19)	30 (2)	-21 (10)	18 (3)	-25 (9)
C(10)	30 (2)	263 (18)	26 (2)	-25 (10)	10 (3)	-32 (9)
O(1)	49 (2)	640 (22)	32 (2)	37 (10)	39 (3)	69 (10)
O(2)	44 (2)	481 (17)	28 (2)	34 (9)	21 (3)	53 (9)
Br(3)	35.2(0.2)	466 (3)	38.7(0.2)	5 (9)	21.2(0.3)	60 (1)
N(4)	38 (2)	388 (18)	27 (2)	- 2 (10)	23 (3)	6 (9)
O(15)	56 (2)	667 (25)	63 (2)	127(13)	50 (4)	72 (12)
C(16)	48 (3)	873 (45)	68 (4)	38 (23)	27 (5)	95 (19)

Paramètres d'agitation thermique anisotrope et écarts-type

4 - Stéréochimie

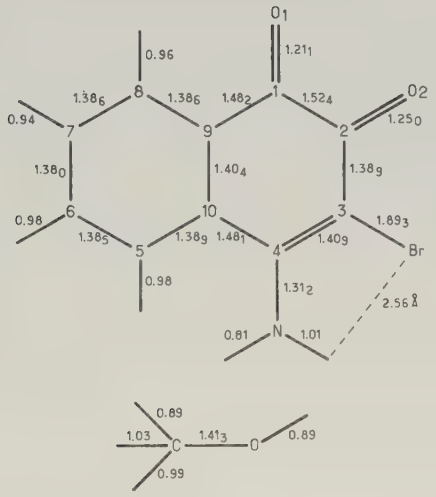


Fig. 16 : Distances interatomiques (Å)

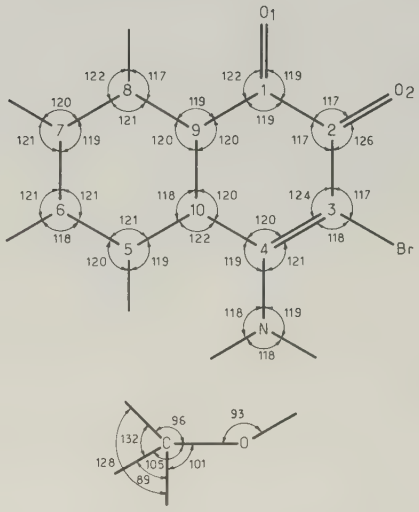


Fig. 17 : Angles de valence (°)

Distances	ℓ(Å)	σ(Å)
C(1)-C(2)	1,524	0,005
C(2)-C(3)	1,389	0,005
C(3)-C(4)	1,409	0,005
C(4)-C(10)	1,481	0,005
C(10)-C(9)	1,404	0,005
C(9)-C(1)	1,482	0,005
C(1)-O(1)	1,211	0,005
C(2)-O(2)	1,250	0,005
C(3)-Br(3)	1,893	0,004
C(4)-N(4)	1,312	0,005
C(5)-C(10)	1,389	0,006
C(5)-C(6)	1,385	0,006
C(6)-C(7)	1,380	0,006
C(7)-C(8)	1,386	0,006
C(8)-C(9)	1,386	0,006
C(16)-O(15)	1,413	0,008
C(5)-H(5)	0,98	0,06
C(6)-H(6)	0,98	0,06
C(7)-H(7)	0,94	0,06
C(8)-H(8)	0,96	0,06
N(4)-H(1,N)	1,01	0,06
N(4)-H(2,N)	0,81	0,06
C(16)-H(1,Me)	0,89	0,08
C(16)-H(2,Me)	1,03	0,08
C(16)-H(3,Me)	0,99	0,08
O(15)-H(4,Me)	0,89	0,08

Distances interatomiques et écarts-type

Angles	α(°)	σ(°)
C(9)-C(1)-O(1)	122,3	0,4
C(2)-C(1)-O(1)	118,8	0,4
C(1)-C(2)-O(2)	117,3	0,4
C(3)-C(2)-O(2)	125,7	0,4
C(2)-C(3)-Br(3)	117,2	0,3
C(4)-C(3)-Br(3)	118,4	0,3
C(3)-C(4)-N(4)	121,3	0,4
C(10)-C(4)-N(4)	119,2	0,4
C(4)-C(10)-C(9)	119,8	0,4
C(5)-C(10)-C(9)	118,4	0,4
C(10)-C(5)-C(6)	120,8	0,4
C(5)-C(6)-C(7)	120,7	0,4
C(6)-C(7)-C(8)	119,2	0,4
C(7)-C(8)-C(9)	120,6	0,4
C(8)-C(9)-C(10)	120,3	0,4
C(4)-C(10)-C(5)	121,8	0,4
C(8)-C(9)-C(1)	119,4	0,4
C(9)-C(1)-C(2)	118,9	0,4
C(1)-C(2)-C(3)	117,1	0,4
C(2)-C(3)-C(4)	124,4	0,4
C(3)-C(4)-C(10)	119,5	0,4
C(10)-C(9)-C(1)	120,2	0,4

Angles de valence et écarts-type

Les liaisons C(1)-O(1) et C(2)-O(2) ont des longueurs très différentes (t = 5,8).

Les liaisons de l'enchainement O(2)-C(2)-C(3)-C(4)-N(4) sont très délocalisées et prennent un caractère mixte très marqué.

Il y a existence d'une liaison de chélation N-H...Br (Br...H = 2,56 Å).

Planéité

Le noyau carboné n'est pas plan (χ^2 = 140 , ν = 8).

Le cycle phényle peut être considéré comme plan (χ^2 = 4,2 , ν = 4). L'équation du plan moyen rapporté au référentiel orthonormé Oxyz' est :

$$0{,}6122\ x + 0{,}7139\ y + 0{,}3396\ z' - 5{,}4045 = 0$$

Les écarts des atomes à ce plan sont :

	Å		Å
C(5)	0,005	C(1)	-0,004
C(6)	-0,006	C(2)	-0,028
C(7)	0,002	C(3)	-0,059
C(8)	0,003	C(4)	0,012
C(9)	-0,004	O(1)	0,036
C(10)	0,000	O(2)	-0,018
		Br(3)	-0,140
		N(4)	0,082

L'enchaînement quinonique est perturbé de la même façon que celui de l'hydrate de bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 : C(2) et C(3) sont situés au dessous du plan, de même que O(2) et Br(3); O(1) et N(4) sont situés au dessus du plan.

5 - Organisation cristalline

La structure cristalline est organisée en "ensembles" structuraux dont la cohésion est assurée par des liaisons fortement énergétiques dont certaines forment des enchainements périodiques.

- Vecteur PBC de direction moyenne [010]

Ce vecteur rend compte des interactions de superposition de type π établies entre molécules parallèles se déduisant par la translation $\vec{b}$ (Fig. 19). Les molécules sont inclinées de 44° sur l'axe [010] de la pile et équidistantes de 3,41 Å, il résulte de ceci un recouvrement très important des cycles phényle et quinonique.

Nous observons à l'intérieur de la pile des contacts brome-carbone (3,60 Å et 3,69 Å) et carbone-carbone (8 distances inférieures à 3,60 Å) relativement courts.

- Vecteur PBC de direction moyenne [001]

Il rend compte des liaisons hydrogène établies entre les groupements carbonyle C(2)-O(2) et amine de deux molécules se déduisant par le plan de glissement (Fig. 18).

N(4,I)...O(2,IV+b) = 2,87 Å H(1,N,I)...O(2,IV+b) = 2,09 Å
$\widehat{N-H...O}$ = 148°

La direction de la liaison fait un angle de 25° avec le plan moléculaire.

Ces liaisons hydrogène associent les piles homologues par le plan de glissement en "feuillets" de direction (100).

- Liaisons données par la molécule de méthanol.

La molécule de méthanol est liée par l'hydrogène de son groupement hydroxyle à la fois au groupement C(2)-O(2) et à l'atome de brome d'une molécule et dans la direction de l'orbitale qui décrit l'un des doublets de l'oxygène au groupement amine d'une autre molécule homologue par le plan de glissement.

O(15,II+3b)...O(2,I) = 2,80 Å H(1,Me,II+3b)...O(2,I) = 2,14 Å
$\widehat{O-H...O}$ = 97°

O(15,II+3b)...Br(3,I) = 3,68 Å H(1,Me,II+3b)...Br(3,I) = 3,18 Å
$\widehat{O-H...Br}$ = 104°

N(4,I)...O(15,III) = 2,86 Å H(1,N,I)...O(15,III) = 2,02 Å
$\widehat{N-H...O}$ = 145°

Elle établit en outre un contact exceptionnellement étroit, par son groupement méthyle, avec l'atome de brome d'une autre molécule.

Br...C = 3,51 Å
Br...C-O = 174°

Cette interaction entre le groupement méthyle et l'atome de brome associe deux "feuillets" consécutifs en un "ensemble" structural de direction (100).

La cohésion de deux ensembles consécutifs ne fait intervenir aucune liaison dirigée.

Remarques

- le groupement C(2)-O(2), le groupement amine, le groupement hydroxyle participent chacun à deux liaisons hydrogène.

- l'atome de brome participe à deux liaisons hydrogène et à une interaction probablement électrostatique.

- le groupement carbonyle C(1)-O(1) n'entre pas en liaison hydrogène.

- deux contacts étroits attirent l'attention :

C(6,I)...O(1,IV) = 3,31 Å H(6,I)...O(1,IV) = 2,51 Å
$\widehat{C-H...O}$ = 132°

C(5,I)...O(1,IV+b)=3,53 Å H(5,I)...O(1,IV+b) = 2,54 Å
$\widehat{C-H...O}$ = 123°

Les distances les plus courtes sont en Å

O(2,I).....O(15,II+3b)	= 2,80	C(4,I).....C(6,I+b)	= 3,44
O(2,I).....O(15,II+2b)	= 3,65	C(2,I).....C(8,I+b)	= 3,49
O(2,I).....O(1,I+b)	= 3,72	C(4,I).....C(5,I+b)	= 3,51
		C(2,I).....C(9,I+b)	= 3,53
O(2,IV+b).....N(4,I)	= 2,87	C(1,I).....C(8,I+b)	= 3,54
O(15,I).....N(4,III)	= 2,86	C(10,I).....C(6,I+b)	= 3,54
O(1,IV+b).....N(4,I)	= 3,24	C(9,I).....C(7,I+b)	= 3,56
O(15,I).....N(4,III+b)	= 3,80	C(3,I).....C(10,I+b)	= 3,58
		C(1,I).....C(7,I+b)	= 3,61
O(15,I).....Br(3,III)	= 3,61	C(3,I).....C(5,I+b)	= 3,64
O(15,II+3b)...Br(3,I)	= 3,77	C(10,I).....C(7,I+b)	= 3,69
		C(6,I).....C(7,III+a)	= 3,70
O(1,IV).....C(6,I)	= 3,31	C(3,I).....C(9,I+b)	= 3,71
O(1,II+a+b)...C(7,I)	= 3,44	C(8,I).....C(8,II+a+b)	= 3,76
O(1,IV+b).....C(5,I)	= 3,50	C(6,I).....C(6,III+a)	= 3,80
O(2,IV+b).....C(5,I)	= 3,53	C(3,I).....C(6,I+b)	= 3,82
O(2,I).....C(1,I+b)	= 3,56	C(7,I).....C(6,III+a)	= 3,83
O(1,IV).....C(5,I)	= 3,56	C(2,I).....C(7,I+b)	= 3,84
O(2,I).....C(9,I+b)	= 3,58	C(4,I).....C(7,I+b)	= 3,86
O(15,II+2b)...C(2,I)	= 3,76	C(3,I).....C(8,I+b)	= 3,90
O(2,I).....C(8,I+b)	= 3,77	C(9,I).....C(6,I+b)	= 3,93
O(12,I).....C(16,II+2b)	= 3,79	C(2,I).....C(10,I+b)	= 3,93
		C(2,I).....C(16,II+2b)	= 3,94
N(4,I+b).....Br(3,I)	= 3,93	C(5,I).....C(7,III+a)	= 3,95
		C(3,I).....C(7,I+b)	= 3,97
N(4,I).....C(5,I+b)	= 3,58	C(4,I).....C(10,I+b)	= 3,97
N(4,I).....C(2.IV+b)	= 3,65		
N(4,III).....C(16,I)	= 3,69	H(1,N,III)....O(15,I)	= 2,02
N(4,I).....C(6,I+b)	= 3,76	H(2,N,I).....O(2,IV+b)	= 2,09
N(4,I).....C(1,IV+b)	= 3,79	H(4,Me,II+3b).O(2,I)	= 2,14
		H(6,I).....O(1,IV)	= 2,51
Br(I).....Br(3,II+2b)	= 4,33	H(5,I).....O(2,IV+b)	= 2,54
		H(5,I).....O(1,IV+b)	= 2,85
Br(3,I).....C(16,I)	= 3,52		
Br(3,I).....C(4,I+b)	= 3,60	H(1,Me,I).....Br(3,I)	= 3,56
Br(3,I).....C(16,II+3b)	= 3,68	H(2,Me,I).....Br(3,I)	= 3,44
Br(3,I).....C(10,I+b)	= 3,69	H(3,Me,I).....Br(3,I)	= 3,36
Br(3,I).....C(3,I+b)	= 3,92		
		H(8,I).....C(8,II+a+b)	= 3,14

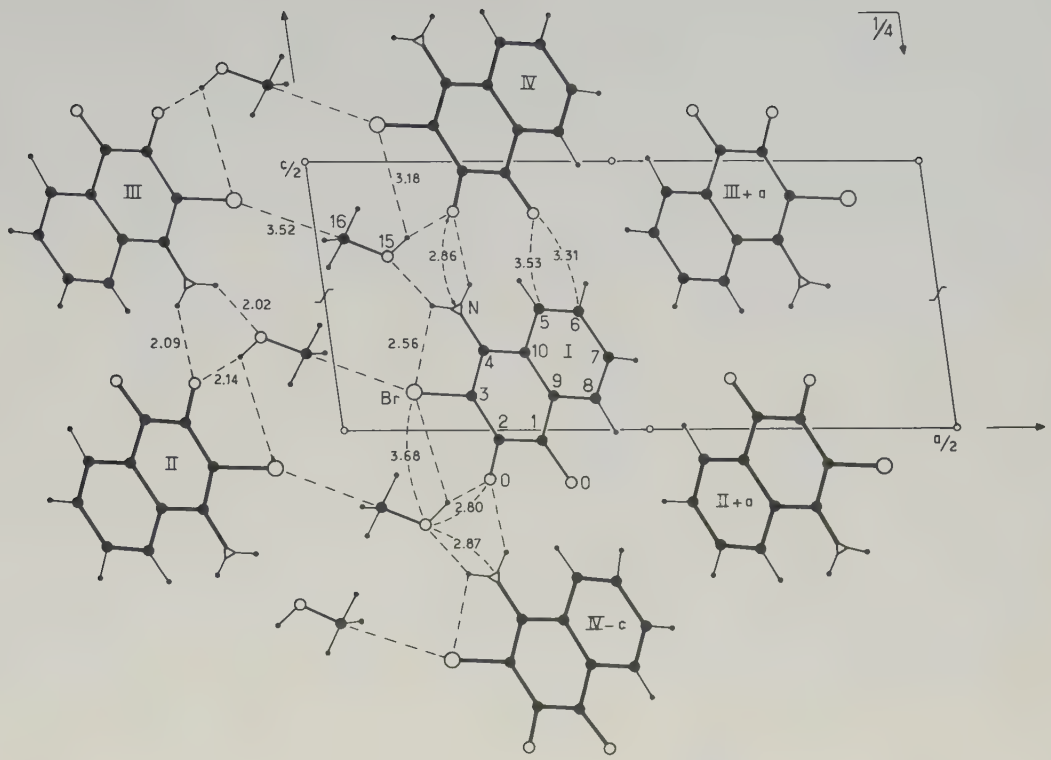


Fig. 18 : Projection suivant [010]

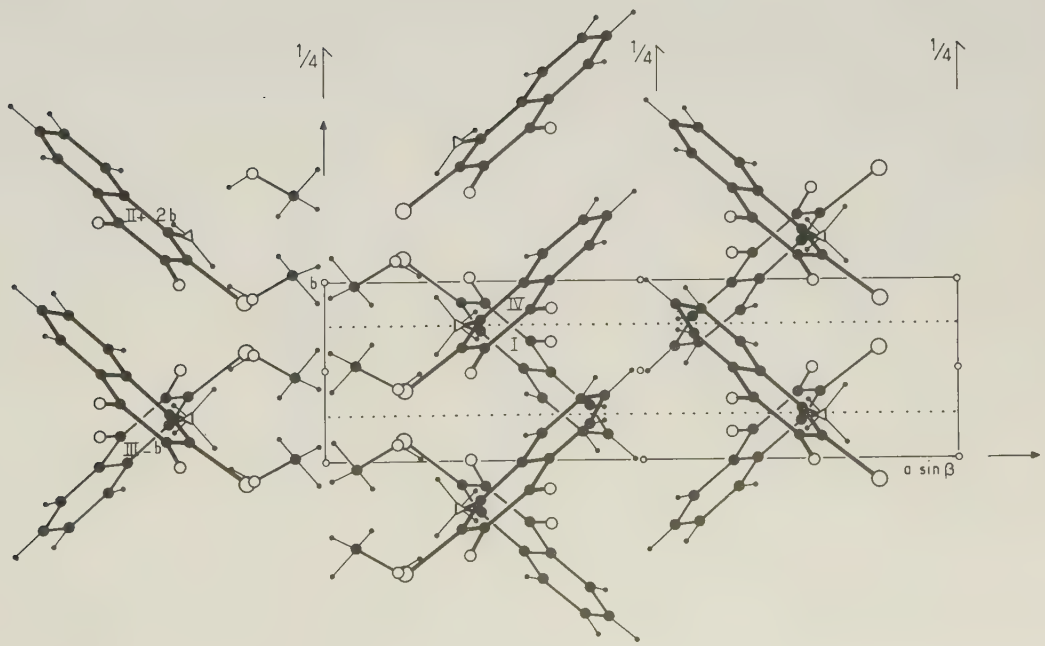


Fig. 19 : Projection suivant [001]

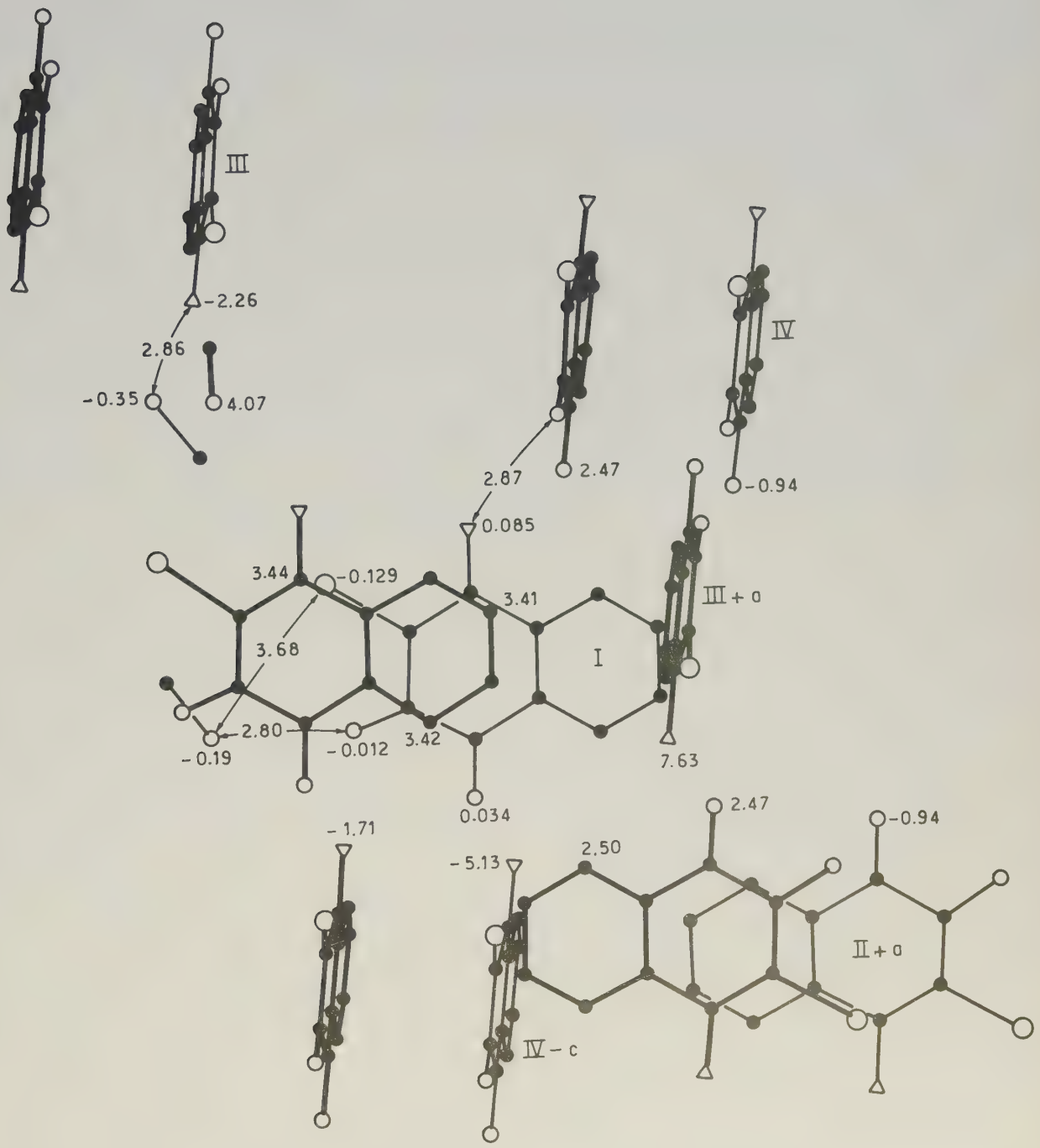
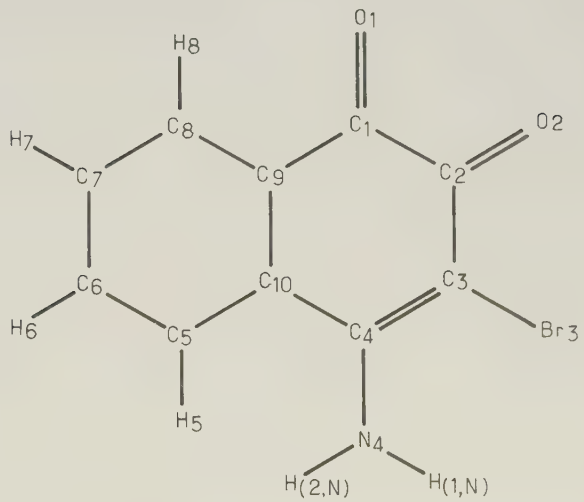


Fig. 20 : Projection de la structure sur le plan moyen de la molécule I (cotes et distances en Å)

E - BROMO-3 AMINO-4 NAPHTOQUINONE-1,2

1 - Formule développée



2 - Cristallisation

Les monocristaux utilisés pour l'analyse radiocristallographique ont été obtenus par évaporation lente d'une solution chloroformique de bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2, préalablement purifiée dans l'acide acétique.

3 - Données cristallographiques

- Système monoclinique
- Paramètres de la maille

  a = 3,858 ± 0,002 Å
  b = 16,676 ± 0,002 Å β = 98,82 ± 0,02°
  c = 13,835 ± 0,002 Å

- Volume de la maille : 880 $Å^3$
- Groupe spatial : $P2_1/c$
- Nombre de molécules par maille : 4
- Densité calculée : 1,90 $g.cm^{-3}$
- Nombre de réflexions indépendantes observées avec la relation $\lambda CuK\alpha$: 1433
- Facteur de reliabilité final : 0,04

	x/a	y/b	z/c
C(1)	0,8295 (13)	0,3394 (2)	0,0063 (3)
C(2)	0,9354 (12)	0,2531 (2)	-0,0080 (3)
C(3)	1,1368 (12)	0,2144 (2)	0,0731 (3)
C(4)	1,2437 (12)	0,2519 (2)	0,1621 (3)
C(5)	1,2532 (13)	0,3763 (2)	0,2653 (3)
C(6)	1,1652 (15)	0,4554 (3)	0,2760 (3)
C(7)	0,9744 (15)	0,4978 (3)	0,1994 (3)
C(8)	0,8722 (14)	0,4600 (3)	0,1118 (3)
C(9)	0,9546 (12)	0,3801 (2)	0,0995 (3)
C(10)	1,1527 (12)	0,3366 (2)	0,1764 (3)
O(1)	0,6354 (9)	0,3727 (2)	-0,0603 (2)
O(2)	0,8441 (9)	0,2210 (2)	-0,0886 (2)
Br(3)	1,2566 (2)	0,10624(3)	0,05594(4)
N(4)	1,4343 (11)	0,2131 (2)	0,2358 (2)
H(5)	1,356 (17)	0,348 (3)	0,317 (4)
H(6)	1,259 (15)	0,486 (3)	0,345 (4)
H(7)	0,904 (17)	0,552 (3)	0,210 (4)
H(8)	0,739 (17)	0,489 (3)	0,069 (4)
H(1,N)	1,528 (17)	0,162 (3)	0,226 (4)
H(2,N)	1,466 (17)	0,235 (3)	0,290 (4)

Coordonnées atomiques et écarts-type

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C(1)	526 (44)	26 (2)	28 (2)	13 (3)	-42 (17)	- 2 (14)
C(2)	432 (42)	29 (2)	26 (2)	5 (3)	-36 (16)	- 4 (14)
C(3)	417 (42)	26 (2)	28 (2)	0 (3)	-15 (16)	2 (13)
C(4)	299 (38)	27 (2)	25 (2)	14 (3)	-19 (15)	-10 (13)
C(5)	507 (44)	33 (2)	27 (2)	- 1 (3)	14 (16)	-35 (14)
C(6)	752 (52)	32 (2)	41 (3)	-11 (4)	10 (20)	-21 (17)
C(7)	763 (52)	27 (2)	50 (3)	- 5 (4)	34 (21)	18 (17)
C(8)	530 (45)	28 (2)	40 (3)	10 (3)	-12 (18)	17 (15)
C(9)	463 (40)	24 (2)	25 (2)	6 (3)	-13 (15)	11 (13)
C(10)	347 (40)	25 (2)	24 (2)	7 (3)	3 (15)	-25 (13)
O(1)	909 (39)	33 (1)	40 (2)	9 (2)	-180(14)	71 (11)
O(2)	751 (33)	37 (1)	27 (2)	-12 (2)	-109(12)	34 (11)
Br(3)	724 (4)	27,0(0,1)	45,2(0,2)	- 2,1(0,5)	-27 (2)	51 (2)
N(4)	752 (40)	29 (2)	28 (2)	8 (3)	-80 (15)	37 (13)

Paramètres d'agitation thermique anisotrope et écarts-type

4 - Stéréochimie

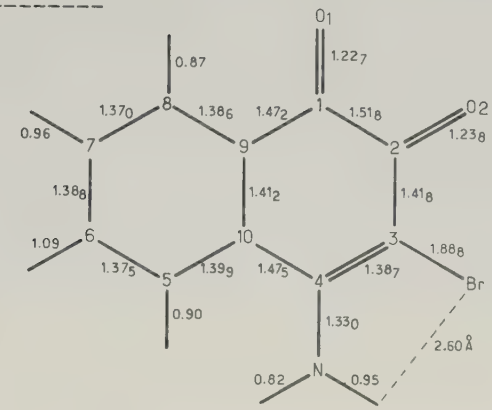


Fig. 21 : Distances interatomiques (Å)

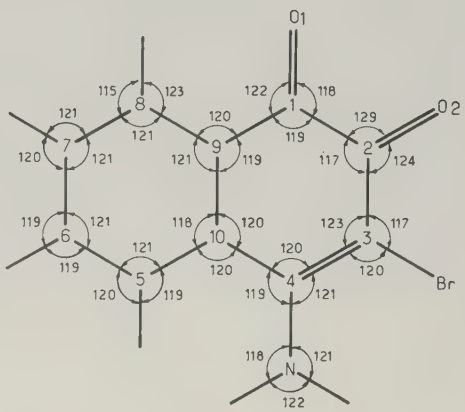


Fig. 22 : Angles de valence (°)

Distances	ℓ(Å)	σ(Å)
C(1)-C(2)	1,518	0,005
C(2)-C(3)	1,418	0,005
C(3)-C(4)	1,387	0,005
C(4)-C(10)	1,475	0,005
C(10)-C(5)	1,399	0,005
C(5)-C(6)	1,375	0,006
C(6)-C(7)	1,388	0,006
C(7)-C(8)	1,370	0,006
C(8)-C(9)	1,386	0,006
C(9)-C(10)	1,412	0,005
C(9)-C(1)	1,472	0,005
C(1)-O(1)	1,227	0,005
C(2)-O(2)	1,238	0,005
C(3)-Br(3)	1,888	0,004
C(4)-N(4)	1,330	0,005
C(5)-H(5)	0,90	0,06
C(6)-H(6)	1,09	0,06
C(7)-H(7)	0,96	0,06
C(8)-H(8)	0,87	0,06
N(4)-H(1,N)	0,95	0,06
N(4)-H(2,N)	0,82	0,06

Distances interatomiques et écarts-type

Angles	α(°)	σ(°)
C(1)-C(2)-C(3)	117,4	0,4
C(2)-C(3)-C(4)	123,3	0,4
C(3)-C(4)-C(10)	120,4	0,4
C(4)-C(10)-C(9)	120,3	0,4
C(2)-C(1)-C(9)	119,5	0,4
C(10)-C(9)-C(1)	119,5	0,4
C(9)-C(1)-O(1)	121,9	0,4
C(2)-C(1)-O(1)	118,5	0,4
C(1)-C(2)-O(2)	118,8	0,4
C(3)-C(2)-O(2)	124,2	0,4
C(2)-C(3)-Br(3)	116,6	0,3
C(4)-C(3)-Br(3)	119,9	0,3
C(3)-C(4)-N(4)	120,9	0,4
C(10)-C(4)-N(4)	118,6	0,4
C(5)-C(10)-C(4)	120,1	0,4
C(5)-C(10)-C(9)	117,7	0,4
C(10)-C(5)-C(6)	120,6	0,4
C(5)-C(6)-C(7)	121,2	0,4
C(6)-C(7)-C(8)	119,2	0,4
C(7)-C(8)-C(9)	120,7	0,4
C(8)-C(9)-C(10)	120,7	0,4
C(1)-C(9)-C(8)	120,2	0,4

Angles de valence et écarts-type

Les liaisons de l'enchaînement O(2)-C(2)-C(3)-C(4)-N(4) ne sont pas bien localisées mais le phénomène est cependant moins marqué que dans les structures cristallines présentant soit des molécules d'eau, soit des molécules de méthanol.

Il existe une liaison de chélation N-H...Br (Br...H = 2,60 Å).

Planéité

Le noyau carboné n'est pas plan ($\chi^2 = 144$, $\nu = 8$).

Le cycle phényle peut être considéré comme plan ($\chi^2 = 4,9$, $\nu = 4$). L'équation du plan moyen rapporté aux référentiel orthonormé Oxyz' est :

$$0,9079\ x + 0,2820\ y - 0,3100\ z' - 4,5182 = 0$$

Les écarts des atomes à ce plan sont :

C(5)	-0,001	C(1)	-0,064
C(6)	-0,002	C(2)	-0,012
C(7)	0,001	C(3)	0,010
C(8)	0,004	C(4)	0,013
C(9)	-0,008	O(1)	-0,176
C(10)	0,006	O(2)	0,012
		Br(3)	0,025
		N(4)	-0,066

Nous noterons l'irrégularité de l'enchaînement quinonique, plus particulièrement au niveau du groupement carbonyle C(1)-O(1) (les deux atomes sont nettement en dessous du plan) et à un degré moindre au niveau des substituants en position 3 et 4, situés de part et d'autre du plan.

5 - Organisation cristalline

La structure cristalline est organisée en "feuillets" dont la cohésion est assurée par des liaisons très énergétiques formant des enchaînements périodiques.

- Vecteur PBC de direction moyenne [100]

Ce vecteur rend compte des interactions de type π établies entre molécules parallèles se déduisant par la translation $\vec{a}$ (Fig. 24). Mais dans ce cas les molécules, équidistantes de 3,49 Å sont peu inclinées (25°) sur l'axe [100] de la pile; le recouvrement diffère très nettement de celui généralement observé dans les composés polyquinoniques, il est tel que les groupements carbonyle C(1)-O(1) et amine soient situés respectivement en dessus et en dessous du cycle quinone. Nous noterons seulement trois contacts entre atomes de carbone inférieurs à 3,60 Å.

- Vecteur PBC de direction moyenne [001]

Il rend compte des liaisons hydrogène établies entre les groupements carbonyle C(2)-O(2) et amine de deux molécules homologues par le plan de glissement (Fig. 23).

$N(4,I)...O(2,IV+a) = 2,90$ Å $H(2,N,I)...O(2,IV+a) = 2,18$ Å

$\widehat{N-H...O} = 148°$

La direction de la liaison fait un angle de 28° avec le plan moléculaire.

Ces liaisons hydrogène associent les piles homologues par le plan de glissement en "feuillets" de direction (010).

La cohésion de deux "feuillets" consécutifs ne fait intervenir aucune liaison dirigée.

Remarques

- le groupement amine participe à deux liaisons hydrogène, les groupements carbonyle C(2)-O(2) et les atomes de brome à une seule liaison.

- le groupement carbonyle C(1)-O(1) n'entre pas en liaison hydrogène.

- deux contacts étroits retiennent l'attention :

$C(5,I)...O(2,IV) = 3,19$ Å $H(5,I)...O(2,IV) = 2,41$ Å

$\widehat{C-H...O} = 110°$

$C(5,I)...O(2,IV+a) = 3,24$ Å $H(5,I)...O(2,IV+a) = 2,77$ Å

$\widehat{C-H...O} = 153°$

Les distances les plus courtes sont en Å

O(2,IV+a).....N(4,I)	= 2,90
O(1,IV+a).....N(4,I)	= 3,15
O(2,IV).....N(4,I)	= 3,73
O(1,I).....O(1,I+a)	= 3,85
O(2,I).....O(2,I+a)	= 3,85
O(2,I).....O(1,I+a)	= 3,93
O(2,I+a).....Br(3,I)	= 3,76
O(2,IV).....C(5,I)	= 3,19
O(2,IV+a).....C(5,I)	= 3,24
O(1,I+a).....C(1,I)	= 3,41
O(1,II+a+b)...C(8,I)	= 3,42
O(1,I+a).....C(2,I)	= 3,51
O(1,II+a+b)...C(7,I)	= 3,54
O(1,I+a).....C(9,I)	= 3,67
O(2,IV).....C(10,I)	= 3,75
O(2,I+a).....C(3,I)	= 3,78
O(2,IV).....C(6,I)	= 3,79
O(2,I+a).....C(2,I)	= 3,86
O(2,IV+a).....C(4,I)	= 3,87
O(1,I+a).....C(3,I)	= 3,89
O(2,IV+a).....C(10,I)	= 3,99
Br(3,I).....Br(3,I+a)	= 3,85
Br(3,I).....Br(3,II+2a)	= 4,23
Br(3,I).....C(2,I+a)	= 3,78
Br(3,I).....C(3,I+a)	= 3,81
Br(3,III+2a)..C(6,I)	= 3,94
Br(3,IV).....C(6,I)	= 3,97
N(4,I).....N(4,I+a)	= 3,85
N(4,I).....C(4,I+a)	= 3,48
N(4,I).....C(10,I+a)	= 3,64
N(4,I).....C(3,I+a)	= 3,77
N(4,I).....C(2,IV+a)	= 3,81
N(4,I).....C(1,IV+a)	= 3,92
C(3,I).....C(2,I+a)	= 3,49
C(10,I).....C(9,I+a)	= 3,49
C(6,I).....C(7,I+a)	= 3,51
C(3,I).....C(1,I+a)	= 3,61
C(4,I).....C(1,I+a)	= 3,65
C(5,I).....C(7,I+a)	= 3,66
C(10,I).....C(8,I+a)	= 3,67
C(4,I).....C(9,I+a)	= 3,68
C(5,I).....C(8,I+a)	= 3,70
C(2,I).....C(1,I+a)	= 3,71
C(5,I).....C(6,I+a)	= 3,73
C(4,I).....C(10,I+a)	= 3,75
C(9,I).....C(8,I+a)	= 3,75
C(10,I).....C(1,I+a)	= 3,76
C(6,I).....C(8,I+a)	= 3,80
C(4,I).....C(2,I+a)	= 3,81
C(9,I).....C(1,I+a)	= 3,84
C(1,I).....C(1,I+a)	= 3,85
C(2,I).....C(2,I+a)	= 3,85
C(3,I).....C(3,I+a)	= 3,85
C(4,I).....C(4,I+a)	= 3,85
C(5,I).....C(5,I+a)	= 3,85
C(6,I).....C(6,I+a)	= 3,85
C(7,I).....C(7,I+a)	= 3,85
C(8,I).....C(8,I+a)	= 3,85
C(9,I).....C(9,I+a)	= 3,85
C(10,I).....C(10,I+a)	= 3,85
C(4,I).....C(3,I+a)	= 3,87
C(7,I).....C(8,I+a)	= 3,88
C(5,I).....C(10,I+a)	= 3,90
H(2,N,I).....O(2,IV+a)	= 2,18
H(5,I).....O(2,IV+a)	= 2,41
H(8,II+a+b)...O(1,I)	= 2,71
H(5,I).....O(2,IV)	= 2,77
H(6,I).....Br(3,III+2a)	= 3,26
H(8,I).....H(8,II+a+b)	= 2,46

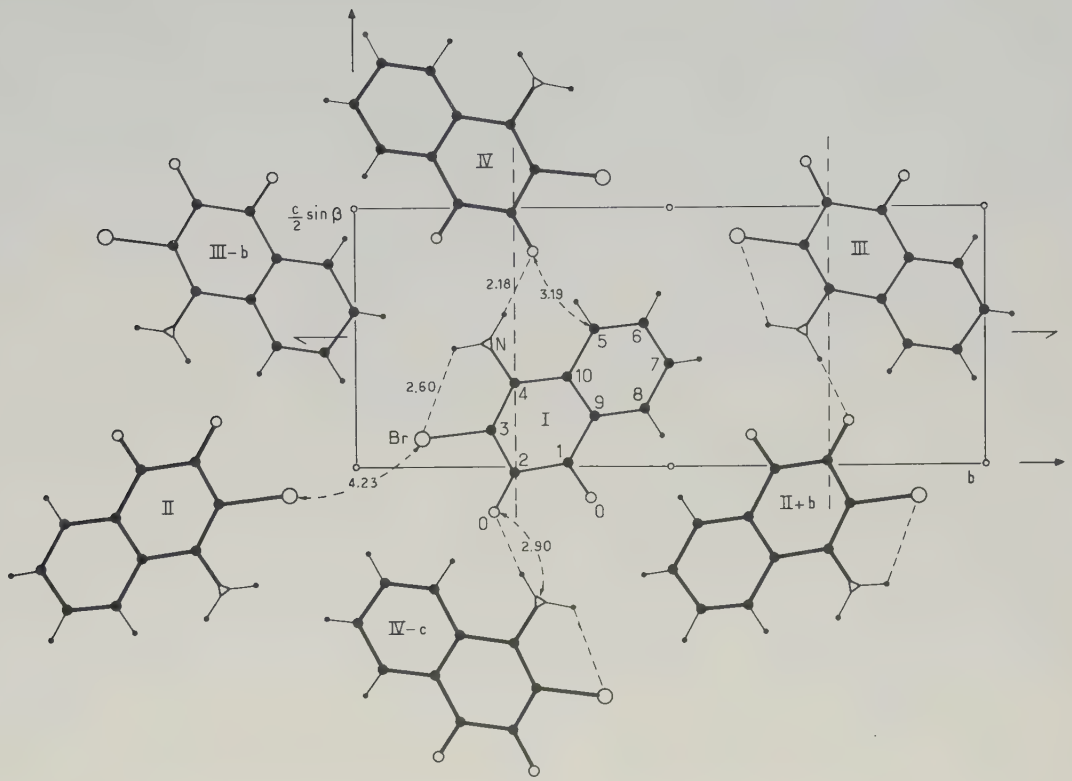


Fig. 23 : Projection suivant [100]

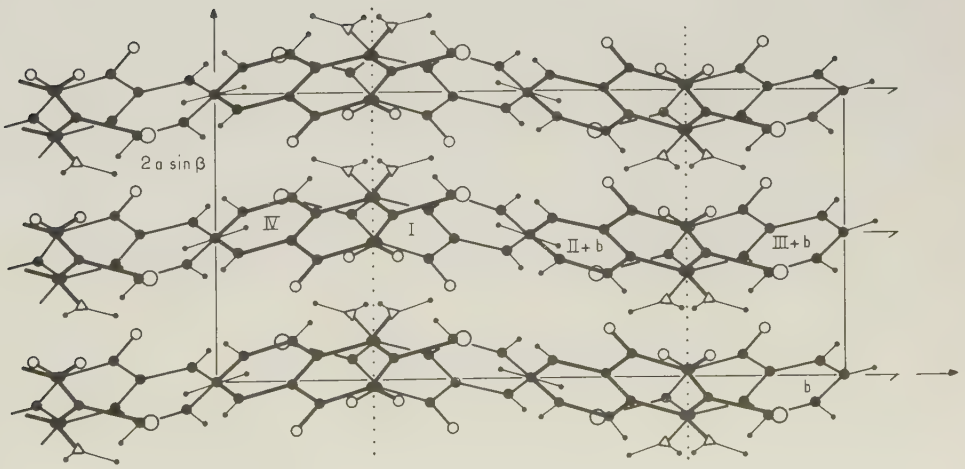


Fig. 24 : Projection suivant [001]

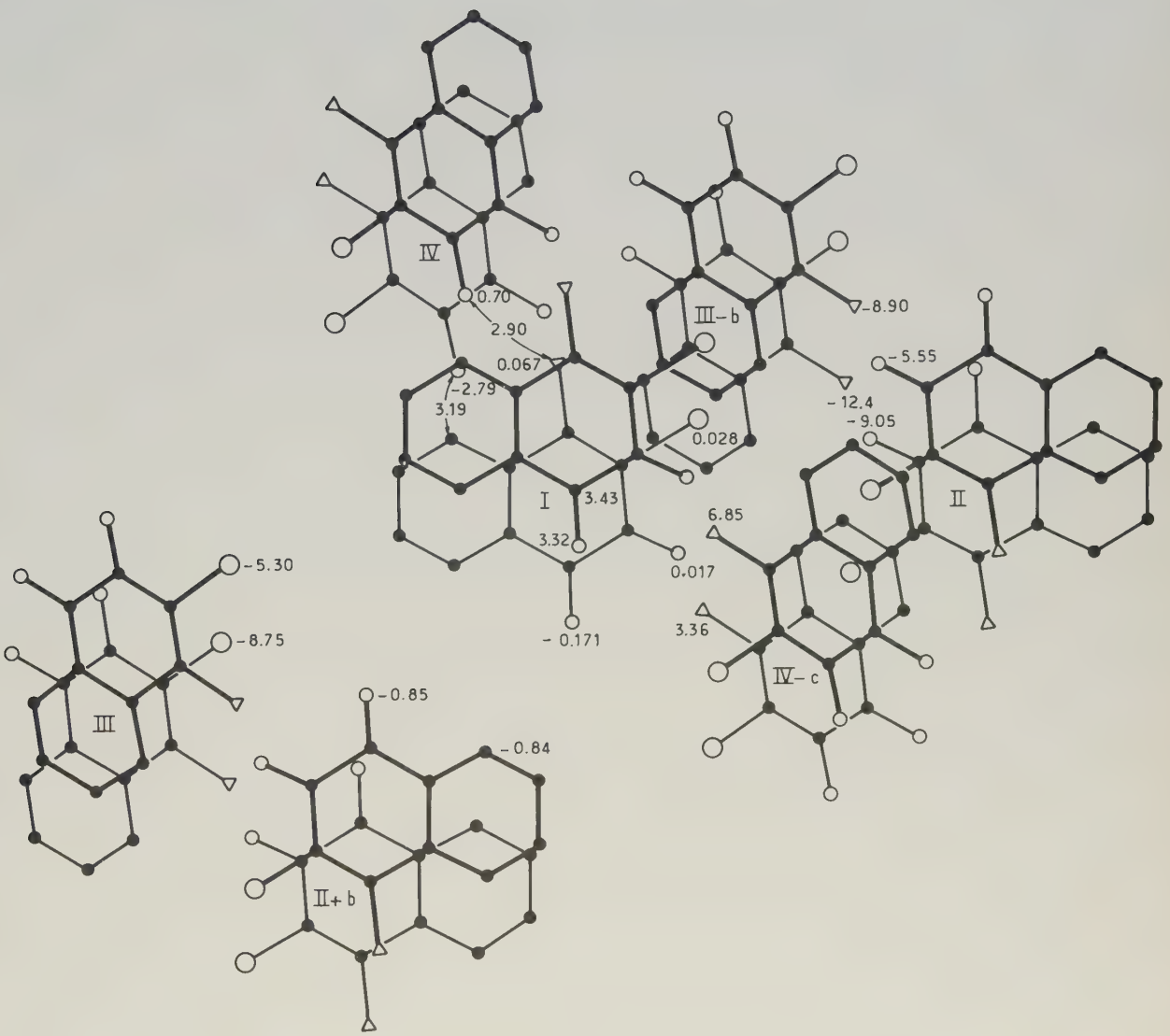


Fig. 25 : Projection sur le plan moyen de la molécule I
(cotes et distances en Å)

D E U X I E M E P A R T I E

INTERPRETATIONS - DISCUSSIONS

C H A P I T R E I

LES CARACTERES CRISTALLOGRAPHIQUES PERMANENTS

Nous pouvons dégager des descriptions précédentes un certain nombre de traits spécifiques des amino-4 naphtoquinones-1,2 à l'état cristallin. Ces caractères permanents, exprimés en termes de structure moléculaire sont avant tout une perturbation locale et spectaculaire des longueurs de liaisons et aussi de la symétrie de la molécule libre de naphtoquinone-1,2; l'analyse de la structure cristalline suggère qu'il n'est pas déraisonnable de relier les deux phénomènes observés soit à la présence de liaisons hydrogène, soit à un certain mode de recouvrement.

A - LIAISONS COVALENTES - LIAISONS HYDROGENE

1 - Liaisons covalentes

1°) L'enchainement O(2) - C(2) - C(3) - C(4) - N(4) voit les longueurs de ses quatre liaisons modifiées très nettement par rapport aux longueurs attendues dans un tel système conjugué.

La modification affecte de façon analogue les cinq molécules d'amino-4 naphtoquinone-1,2 mais parait légèrement plus accusée pour certaines d'entre elles; nous pouvons calculer pour chaque liaison une longueur moyenne $\bar{\ell}$ (*) .

	Br_3	Br_3, CH_3OH	Br_3,H_2O	Me_3, H_2O	H_3, $\frac{1}{2}$ H_2O	ℓ (Å)	ℓ théorique (Å)
O(2)-C(2)	1,238	1,250	1,255	1,242	1,263	1,250	1,20
C(2)-C(3)	1,418	1,389	1,406	1,406	1,380	1,400	1,48
C(3)-C(4)	1,387	1,409	1,394	1,380	1,407	1,395	1,33
C(4)-N(4)	1,330	1,312	1,316	1,332	1,321	1,322	1,37

L'arrangement observé ne rend pas compte de la présence de liaisons localisées à caractère simple ou à caractère double, les longueurs étant alternativement allongées et raccourcies :

- les longueurs des liaisons C(2)-C(3) et C(3)-C(4) sont du même ordre et proches de celles observées dans un cycle phényle.

- la longueur de la liaison carbonyle C = O tend vers celle de la liaison carbone hydroxyle.

- la longueur de la liaison carbone-amine C-NH_2 tend vers celle de la liaison carbone-imine.

2°) Aucune autre liaison du <u>cycle quinonique</u> ne présente d'irrégularité :

- C(1)-O(1) et C(3)-Br ont sensiblement les mêmes longueurs dans toutes les molécules étudiées.

$$\bar{\ell}\ C = O = 1{,}215\ \text{Å}$$
$$\bar{\ell}\ C - Br = 1{,}891\ \text{Å}$$

(*) $$\bar{\ell} = \frac{\sum_{j=1}^{5} \sigma_j^{\frac{1}{2}}\ \ell_j}{\sum_{j=1}^{5} \sigma_j^{\frac{1}{2}}}$$

- C(1)-C(4) et C(4)-C(10) ont même valeur moyenne, les écarts notés ne pouvant être considérés comme significatifs :

$$\bar{\ell} \quad C - C = 1{,}478 \text{ Å}$$

- C(1)-C(2) est d'une longueur à peine inférieure à celle correspondant à la liaison entre deux carbones tétraédriques :

$$\bar{\ell} \quad C - C = 1{,}519 \text{ Å}$$

3°) Le cycle phényle est tout à fait régulier quelle que soit la molécule dans laquelle il intervient.

Le test de Student appliqué à la comparaison des valeurs extrêmes trouvées pour les liaisons C-C à la valeur théorique de 1,39 Å, ne montre en effet aucun écart significatif et autorise donc le calcul de valeurs moyennes.

	t	$\bar{\ell}$ (Å)
$(NH_2)_4$ NQ-1,2 , $\frac{1}{2}$ H_2O	1,41	1,395
$Me_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	1,28	1,386
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	0,75	1,393
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH	1,46	1,385
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2	3,01	1,384
Moyenne		1,388

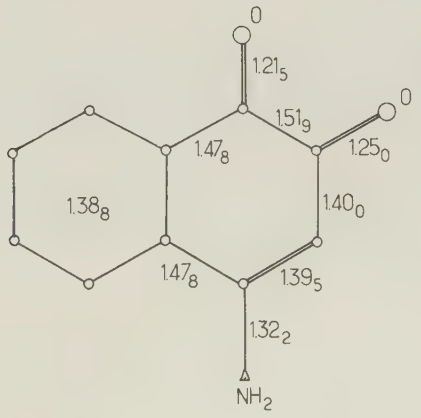


Fig. 26 : Molécule moyenne d'amino-4 naphtoquinone-1,2

2 - Liaisons hydrogène

Dans toutes ces structures, les molécules sont liées entre elles par liaisons hydrogène établies entre l'atome d'azote du groupement amine et l'atome d'oxygène du groupement cétonique C(2)-O(2) (Fig.27).

1°) Ces liaisons sont constituées en "Periodic Bonding Chains" dont le vecteur a pour direction moyenne celle du glissement.

2°) Ces liaisons caractérisées par les distances N...O et H...O, et par les angles $\widehat{N\text{-}H\ldots O}$, sont relativement fortes.

	N...O (Å)	H...O (Å)	$\widehat{N\text{-}H\ldots O}$
$(NH_2)_4$ NQ-1,2 , $\frac{1}{2}$ H_2O	2,84	2,05	155°
$Me_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	2,89	2,00	170°
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	2,88	2,22	145°
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH	2,87	2,09	148°
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2	2,90	2,18	148°

Nous remarquerons toutefois des écarts à la linéarité parfois importants.

3°) Dans tous les cas étudiés nous avons mis en évidence la position de l'atome d'hydrogène; néanmoins il faut préciser que les fonctions différence de densité électronique ne permettent pas d'apprécier le "poids" de ces atomes, principalement dans les structures des composés bromés.

La liaison N-H n'est jamais dans le plan du cycle phényle et dans le cas des dérivés bromés elle s'en écarte de façon importante

H_3 , $\frac{1}{2}$ H_2O	Me_3 , H_2O	Br_3 , H_2O	Br_3 , CH_3OH	Br_3
6°	12°	42°	25°	10°

La direction H...O fait avec le plan de la molécule portant le groupement carbonyle un angle variable d'une structure à l'autre : l'approche se fait à l'intérieur d'un cône dont le demi angle au sommet peut atteindre 40° et non selon l'axe de l'une ou l'autre des orbitales décrivant les doublets de l'atome d'oxygène. Cette observation recoupe celles déjà faites au sujet de la géométrie de la liaison hydrogène en série naphtoquinonique 1,4 et de la liaison halogène-oxygène (Acta Cryst, sous presse) (*).

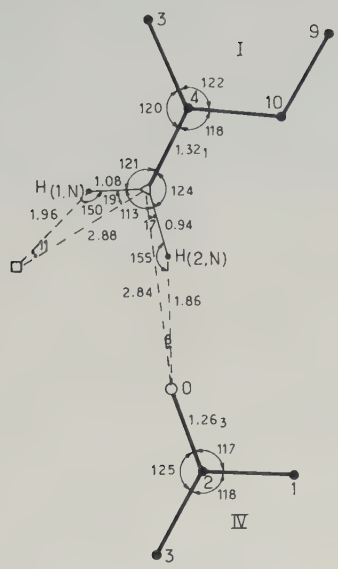
En résumé, nous retiendrons que deux caractères apparaissent de façon systématique dans la série des amino-4 naphtoquinones-1,2:

- l'un est moléculaire, il concerne la perturbation des longueurs de liaison de l'enchaînement quinonique O(2)-C(2)-C(3)-C(4)-N(4).

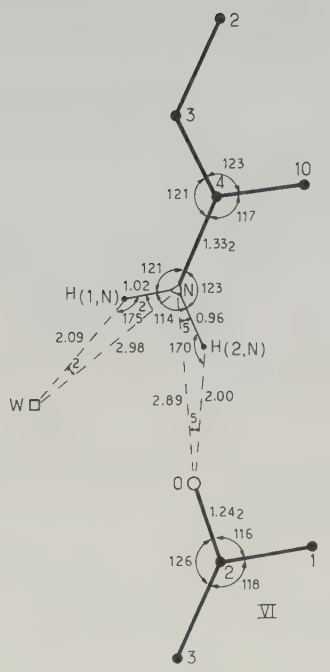
- l'autre est intermoléculaire, c'est l'existence de liaisons hydrogène N-H...O parallèles à la direction du glissement.

Nous pensons qu'il est possible d'envisager une certaine corrélation entre ces deux caractères. Cependant le premier phénomène pouvant être expliqué suivant diverses hypothèses, nous en débattrons dans le chapitre III.

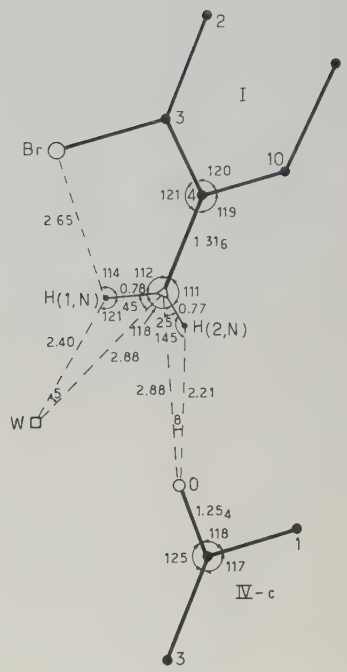
(*) La liaison oxygène-halogène, présente dans la presque totalité des naphtoquinones halogénées,ne se retrouve pas ici; la cause en est certainement l'existence systématique de ces liaisons hydrogène qui imposent l'allure générale de la structure.



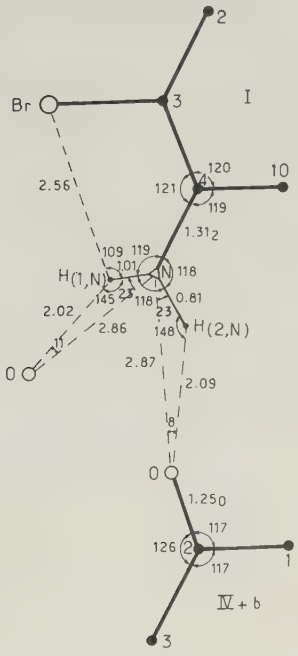
a - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O



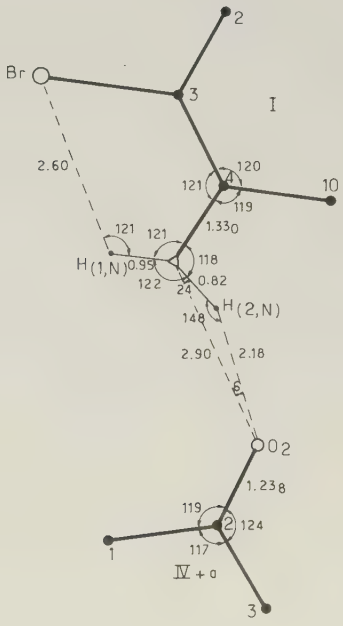
b - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH



c - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2



d - $(NH_2)_4$ NQ-1,2 , $\frac{1}{2}$ H_2O



e - $Me_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O

Fig. 27 : Liaisons N-H ...O(2)

B - PLANEITE - LIAISON π ET RECOUVREMENT

1 - Planéité

1°) Le cycle phényle peut être considéré comme plan dans tous les cas, au moins pour le seuil de probabilité (0,001) dont nous avons convenu dans l'application du critère de Pearson. Cette observation n'est plus vraie pour les 10 atomes du noyau carboné, exception faite de l'amino-4 naphtoquinone-1,2.

	ν = 4 (cycle phényle)	ν = 8 (noyau carboné)
$Me_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	10,6	135
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	9,8	57
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH	4,9	150
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2	7,3	144
Critère	18	26

Valeurs de χ^2

2°) Les écarts des autres atomes au plan moyen du cycle phényle peuvent être très importants. Figurent dans le tableau ci-après toutes les structures moléculaires connues actuellement de naphtoquinones-1,2 (*).

	$H_3(NH_2)_4$ 1/2 H_2O	$Me_3(NH_2)_4$ H_2O	$Br_3(NH_2)_4$ H_2O	$Br_3(NH_2)_4$ CH_3OH	$Br_3(NH_2)_4$	Br_3	Cl_3
C(1)	0,002	-0,011	-0,003	-0,004	-0,064	0,031	0,020
C(2)	0,008	-0,032	-0,053	-0,028	-0,012	0,171	0,168
C(3)	-0,015	-0,057	-0,045	-0,059	0,010	0,051	0,077
C(4)	0,004	0,012	0,009	0,012	0,013	0,004	0,022
O(1)	0,021	-0,003	0,026	0,036	-0,176	-0,040	-0,059
O(2)	0,061	-0,009	-0,043	-0,028	0,012	0,330	0,359
X_3-Me_3		-0,113	-0,083	-0,140	0,025	0,108	0,110
N_4	0,041	0,055	0,078	0,082	-0,066		

(*) Bromo-3 et chloro-3 naphtoquinone-1,2 ont été analysés par M.SCHVOERER (Thèse 1970).

Ce tableau suggère les remarques suivantes :

a) Les sept molécules cristallines présentent des écarts notables à la symétrie plane. Ces écarts peuvent être très différents d'une molécule à l'autre, tant en direction qu'en amplitude.

b) La paire d'isomorphes Bromo-3 et Chloro-3 naphtoquinone-1,2 manifeste une perturbation spectaculaire; celle-ci est très semblable pour les deux partenaires : les atomes consécutifs O(2) et X(3) sont situés tous deux très au dessus du plan, l'atome O(1) au dessous.

c) La molécule de bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 n'est pas perturbée de la même façon selon la forme cristalline à laquelle elle appartient.

La modification est similaire pour les deux molécules présentes en même temps que les inclusions d'eau et de méthanol : les groupes consécutifs C(2)-O(2) et C(3)-Br(3) sont situés au-dessous du plan, les atomes O(1) et N(4) au-dessus.

En revanche le dérivé simple ne manifeste d'irrégularités marquées qu'au niveau du groupe C(1)-O(1) situé très en dessous du plan et du groupement aminé situé lui aussi, et dans cet exemple seulement, au-dessous du plan.

d) Pour le dérivé méthylé,hydraté,la perturbation rappelle celle observée pour le dérivé bromé cristallisé en présence d'eau ou de méthanol bien que les deux atomes d'oxygène sont très sensiblement dans le plan phényle.

Pour le dérivé non substitué hémi-hydraté la perturbation,à peu près inexistante au niveau du noyau carboné,intéresse les deux atomes d'oxygène et l'atome d'azote, tous trois déplacés dans le même sens.

3°) Ces seules remarques ne permettent pas d'avancer que la déformation de la molécule est fonction des substituants qu'elle porte. Ceci est d'ailleurs la conclusion à laquelle s'était arrêté C.COURSEILLE (1969) après avoir analysé les structures moléculaires de la série des naphtoquinones-1,4.

Toutefois il n'est pas douteux que la présence de deux groupements carbonyles contigus ou d'un groupement carbonyle et d'un atome encombrant, à des distances inférieures à la somme des rayons de Van der Waals, doit plus ou moins contribuer à cette déformation. Mais pour expliquer que deux molécules de nature différente soient pareillement déformées dans des organisations isomorphes ou pour expliquer qu'une même molécule soit déformée différemment selon qu'elle appartient à telle ou telle forme cristalline, il faut faire appel à un autre facteur qui n'est plus moléculaire mais cristallin : l'environnement.

2 - Recouvrement et interactions moléculaires

1°) Les molécules de naphtoquinone-1,2 s'organisent dans le cristal en colonnes à axes parallèles. Les caractères régissant cet empilement ne diffèrent pas de ceux déjà invoqués pour les naphtoquinones-1,4 (*).

- la superposition résulte d'une translation courte du réseau.
- la distance entre plans phényles varie de 3,39 Å à 3,53 Å.
- la normale au plan est peu inclinée par rapport à l'axe de la pile (25° à 45°) de sorte que les molécules se recouvrent sur une portion importante de leur surface.

$(NH_2)_4$ NQ-1,2 , $\frac{1}{2}$ H_2O	3,42 Å	47°
$Me_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	3,40 Å	42°
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	3,43 Å	45°
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH	3,41 Å	44°
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2	3,49 Å	25°
Br_3 NQ-1,2	3,53 Å	28°
$C\ell_3$ NQ-1,2	3,57 Å	27°

2°) Les molécules de naphtoquinones-1,2 peuvent donc être classées en deux groupes.

(A) : les composés avec inclusion pour lesquels l'équidistance est 3,42 Å et l'angle 45°.

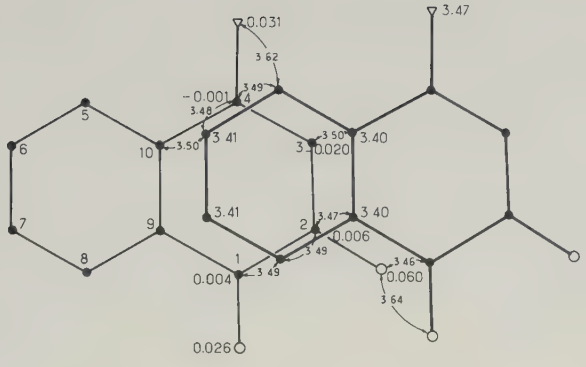
(B) : les composés simples pour lesquels l'équidistance est 3,50 Å et l'angle 25°.

a) Groupe A

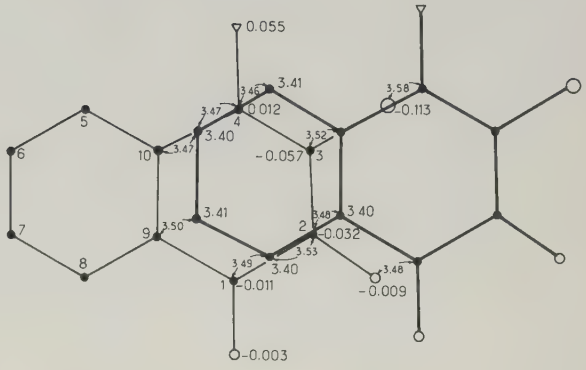
Il y a recouvrement important des cycles phényle et quinone : le substituant en position 3, quand il existe, se place au-dessus de la liaison C(4)-C(10) à des distances particulièrement courtes dans le cas du brome.

(*) GAULTIER, HAUW, Mme BRETON-LACOMBE (1968)

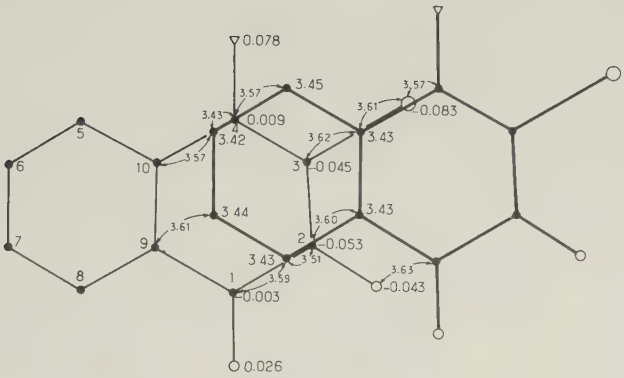
$Me_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	C(4)-C(13)	= 3,58 Å
	C(10)-C(13)	= 3,63 Å
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O	C(4)-Br(3)	= 3,57 Å
	C(10)-Br(3)	= 3,61 Å
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH	C(4)-Br(3)	= 3,60 Å
	C(10)-Br(3)	= 3,69 Å



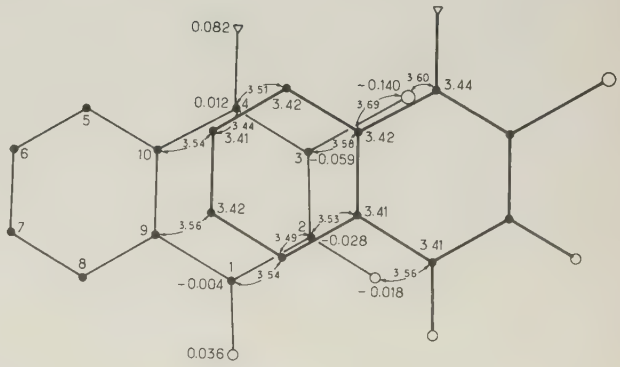
a - $(NH_2)_4$ NQ-1,2 , $\frac{1}{2}$ H_2O



b - $Me_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O



c - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O



d - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH

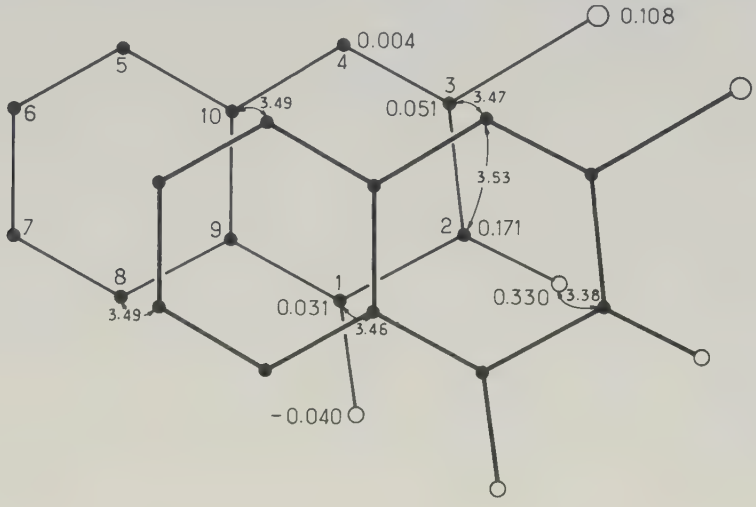
Fig. 28 : Mode de recouvrement du groupe A

Ce mode de recouvrement est l'un des deux modes de recouvrement de la série des naphtoquinones-1,4 déjà décrit. Cependant la distance de 3,42 Å entre les plans phényles est beaucoup plus faible et se rapproche de celle des plans graphitiques.

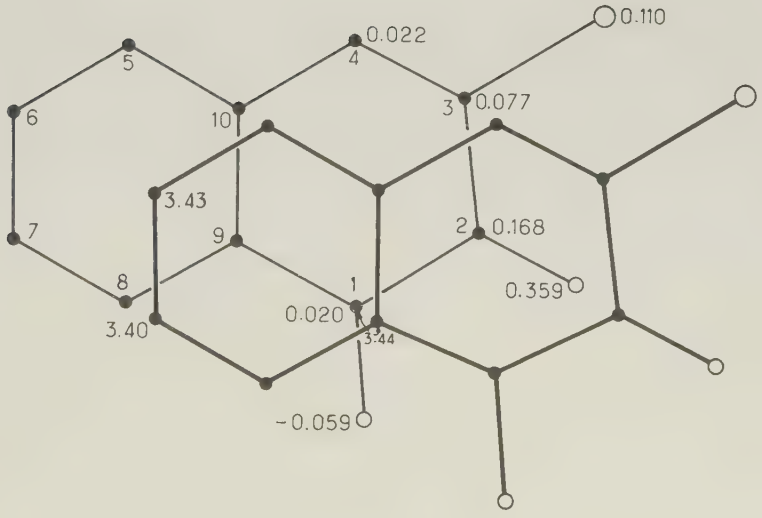
L'écart du substituant (3) à son plan moléculaire traduit un accroissement de la distance qui le sépare de la liaison C-C qu'il surplombe.

b) Groupe B

Il y a superposition d'un groupement carbonyle C=O à un cycle quinonique avec possibilité de recouvrement des cycles phényle et quinone.

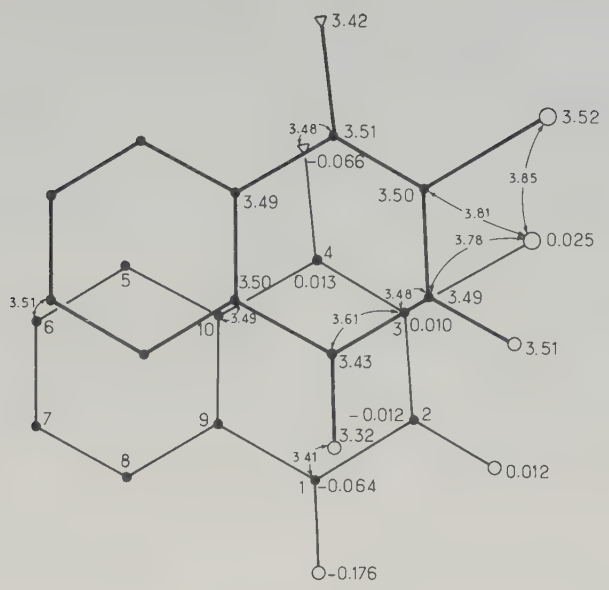


a - Br_3 NQ-1,2



b - Cl_3 NQ-1,2

Fig. 29 : Mode de recouvrement du groupe B



c - $Br_3(NH_2)_4$ NO 1,2

Fig. 29 : Mode de recouvrement du groupe B

Ce mode de recouvrement est fondamentalement différent du deuxième mode de recouvrement de la série des naphtoquinones-1,4 où le groupement C=O est superposé au diamètre d'un cycle phényle. Cependant nous pouvons noter que dans cette série une organisation analogue à celle des naphtoquinones-1,2 est présentée par la diméthyl-2,3 naphtoquinone-1,4 (Mme BRETON-LACOMBE (1966)).

L'écart de l'atome d'oxygène à son plan moléculaire traduit un raccourcissement de la distance au cycle qu'il surplombe.

3°) Ces remarques suggèrent que l'empilement des atomes, selon la façon dont il est réalisé, perturbe plus ou moins fortement la symétrie moléculaire.

- le "substituant" superposé au cycle quinonique ou à une liaison de ce cycle est toujours le plus dévié :

(A) - dérivés bromés : -0,140 Å et -0,083 Å
- dérivé méthylé : -0,113 Å
- l'amino-4 naphtoquinone-1,2 ne comportant pas de substituant en position 3, donc aucun atome superposé au cycle quinone, est moins perturbé.

(B) - dérivés non aminés : + 0,359 Å et + 0,330 Å pour O(2)
- dérivé aminé : - 0,176 Å pour O(1)

S'il est atome d'oxygène, il tend à se rapprocher du cycle quinone auquel il est superposé.

S'il est atome de brome ou groupement méthyl, il tend à s'écarter de la liaison à laquelle il est superposé.

La perturbation ainsi créée va affecter l'ensemble de l'enchaînement quinonique les atomes d'oxygène et de brome (ou méthyl) en position 2 et 3 sont déviés dans le même sens et en sens inverse des atomes d'oxygène et d'azote en position 1 et 4; les atomes de carbone de l'enchaînement auxquels ils sont rattachés sont déviés, à un degré moindre, dans le même sens.

3 - Conclusion

La déformation de l'enchainement quinonique n'est pas justiciable d'une explication limitée à la nature des atomes qui le constituent et à leur encombrement.

En revanche il apparait à la lumière de l'analyse comparée faite ci-dessus que cette déformation est subordonnée, au moins pour une grande part, au mode de recouvrement et à la nature des atomes qu'il met en jeu.

Cette observation met en évidence comme dans les naphtoquinones-1,4 le caractère relativement "souple" de cet enchaînement qui peut modifier sa conformation en fonction de son entourage.

C H A P I T R E II

LES CARACTERES PARTICULIERS

(STRUCTURES A INCLUSIONS)

A - LES LIAISONS

1°) Les molécules d'amino-4 naphtoquinones-1,2 empilées en colonnes à axes parallèles, s'associent en "feuillets" par l'intermédiaire des liaisons N-H...O.

Les molécules d'inclusion, soit H_2O soit CH_3OH, vont coupler ces feuillets grâce aux liaisons qu'elles sont susceptibles de créer, liaisons hydrogène ou liaisons à caractère électrostatique. Les modes d'association sont différents d'une structure à l'autre.

2°) Les groupements OH des molécules d'eau, celui de la molécule de méthanol, vont participer à une liaison hydrogène linéaire ou à une liaison bifide selon que la molécule ne portera pas ou portera un atome de brome en position 3.

a/ Amino-4 naphtoquinone-1,2

L'axe cristallographique est axe de symétrie pour la molécule d'eau. Celle-ci relie donc quatre molécules quinoniques appartenant à deux feuillets par l'intermédiaire de deux liaisons W-H...O(2) symétriques (W...O(2) = 2,75 Å) et de deux liaisons W-H...N symétriques (W...N = 2,88 Å).

b/ Méthyl-3 Amino-4 naphtoquinone-1,2

Les molécules d'eau homologues par le plan de glissement sont liées entre elles établissant ainsi un "P.B.C." de direction [100]. Chaque colonne de molécules d'eau assure la cohésion de deux feuillets par l'intermédiaire de liaisons W-H...O(2) et de liaisons W...H-N.

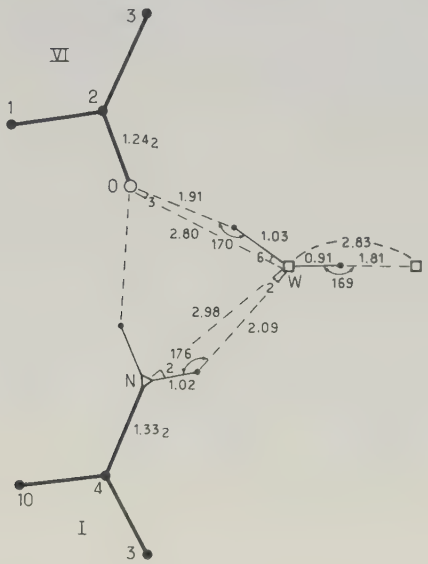


Fig. 30 : Environnement de la molécule d'eau ($Me_3(NH_2)_4$ NQ-1,2)

c/ Bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2

Cette molécule de naphtoquinone-1,2 portant deux atomes de brome et d'oxygène contigus, il s'en suit que l'hydrogène du groupement hydroxyle de la molécule de méthanol, les deux hydrogènes de la molécule d'eau participent probablement à des liaisons bifides. Ce caractère bifide peut toutefois être discuté car les distances oxygène-brome sont très supérieures à la distance de Van der Waals.

3,77 Å) dérivé hydraté
3,69 Å)

3,68 Å) dérivé avec méthanol

Mais il ne peut être, semble-t-il, ignoré totalement si l'on tient compte des observations suivantes :

- dans le complexe avec méthanol, l'atome d'hydrogène s'écarte considérablement de la direction O...O (angle $\widehat{O\text{-}H\ldots O}$ de 97°, distance H...O de 2,53 Å) et tend à se rapprocher de l'atome de brome (angle $\widehat{O\text{-}H\ldots Br}$ de 104°).

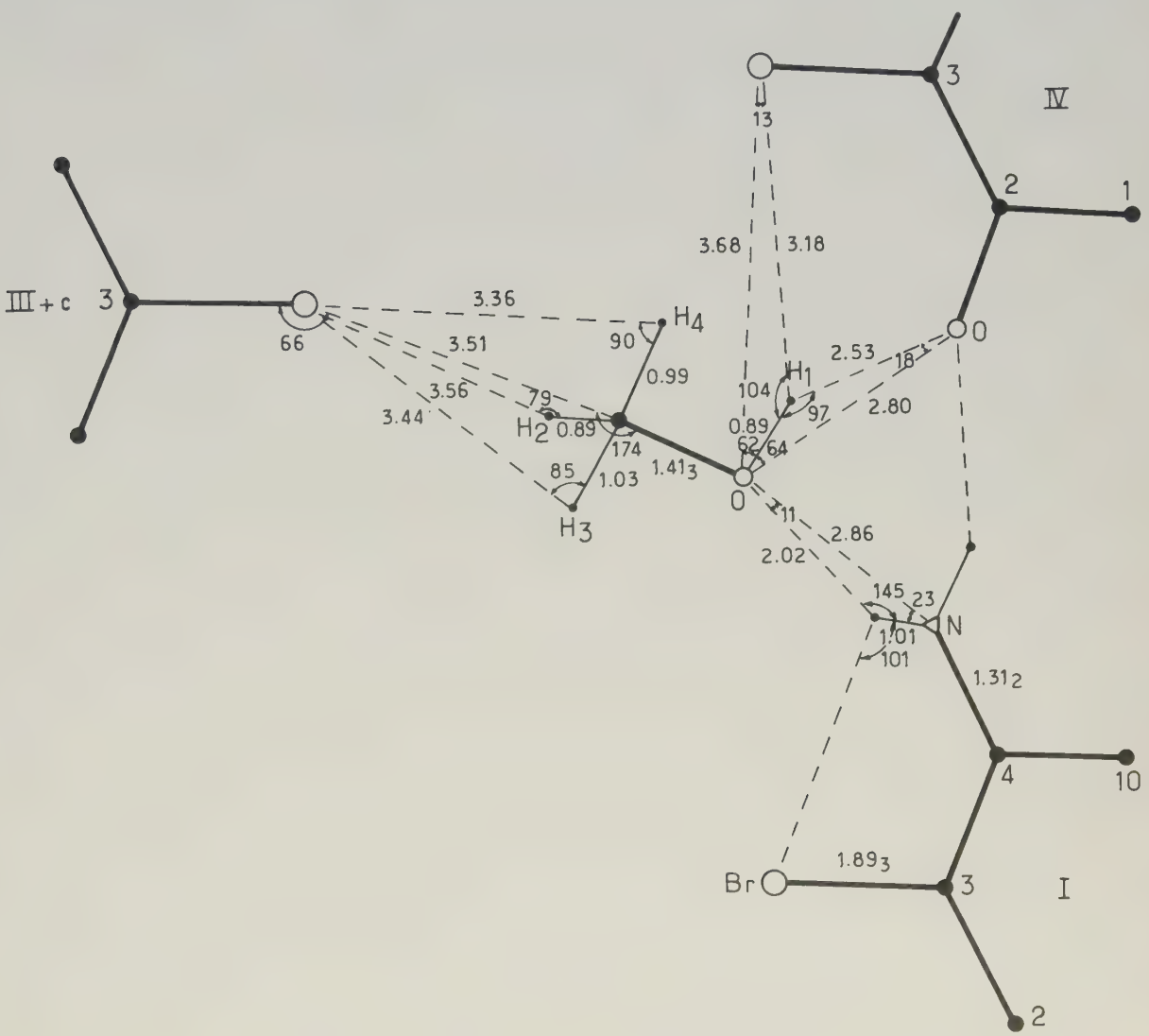


Fig. 31 : Environnement de la molécule de méthanol

$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2

- dans l'hydrate, deux molécules d'eau centrosymétriques ne sont distantes que de 2,87 Å; dans ces conditions, l'établissement d'une liaison hydrogène entre elles exige que les atomes d'hydrogène centrosymétriques soient déviés fortement de la direction W...W. Malheureusement cet atome n'a pu être placé sur les fonctions différence. En revanche, le deuxième atome d'hydrogène a été placé; il montre que la géométrie présente est celle d'une liaison bifide (angle $\widehat{W\text{-}H\ldots O}$ de 139°, angle $\widehat{W\text{-}H\ldots Br}$ de 124°).

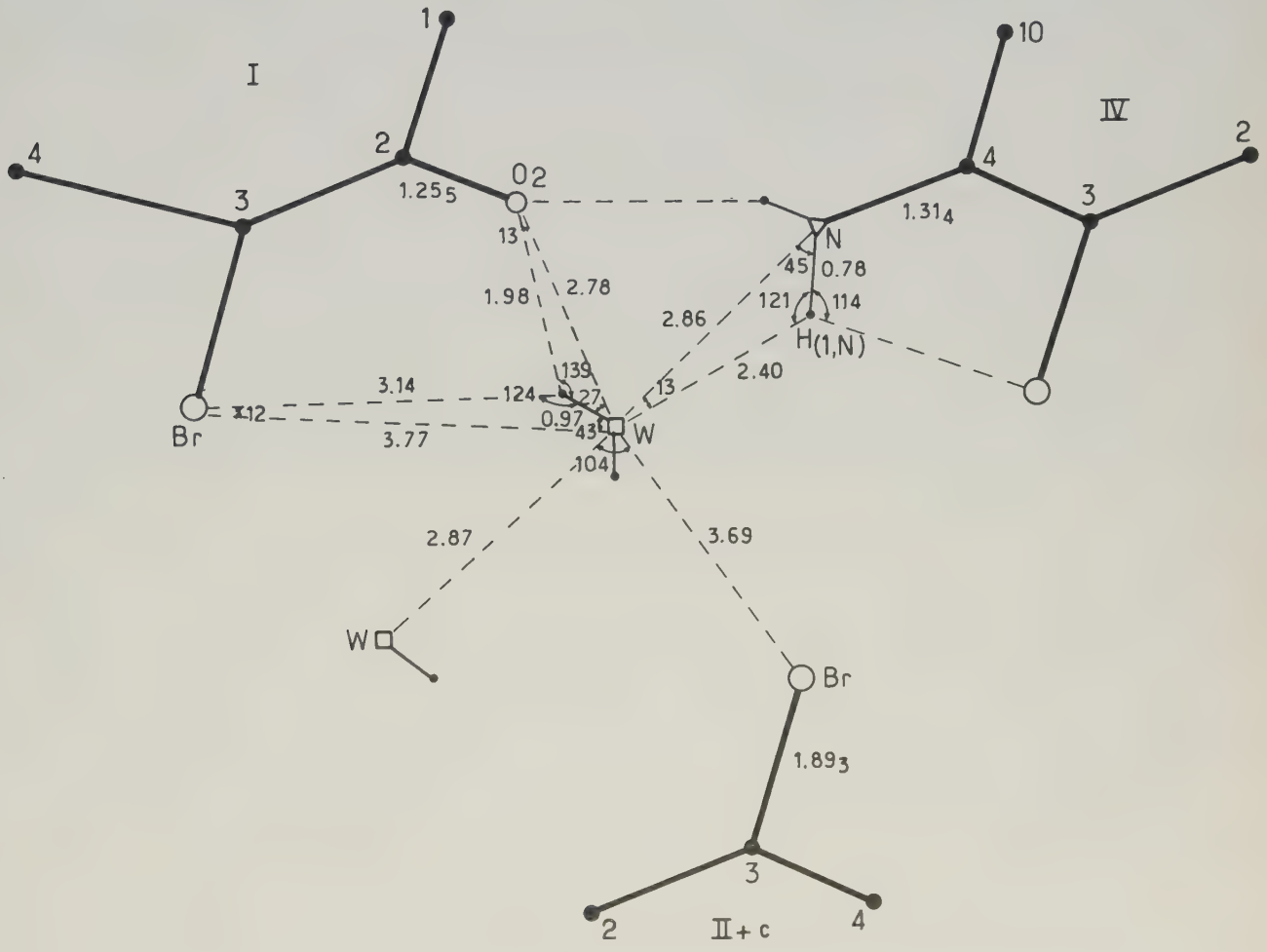


Fig. 32 : Environnement de la molécule d'eau

$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2

Etant données les distances élevées séparant les atomes de brome et d'oxygène, les interactions correspondantes O-H...Br et W-H...Br sont vraisemblablement de faible énergie. Nous pouvons donc les négliger devant les liaisons hydrogène O-H...O ou O...H-N.

Dans le premier cas, la cohésion entre feuillets est assurée par les liaisons hydrogène O-H...O et O...H-N d'une part et l'interaction brome-méthyl d'autre part.

Dans le deuxième cas, deux molécules d'eau centrosymétriques sont liées entre elles; chaque paire assure la cohésion entre feuillets par les liaisons hydrogène W-H...O(2) et W...H-N.

Nous remarquerons qu'il existe dans les structures de ces dérivés bromés des liaisons indiscutablement bifides du fait que chaque molécule est un chélate :

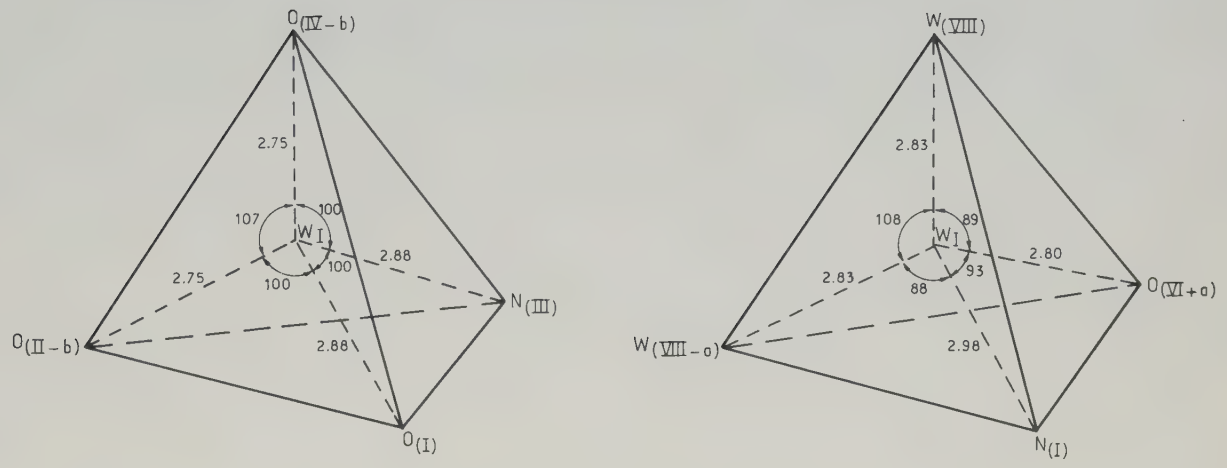
- l'atome H(1,N) du groupement amine participe à une liaison intramoléculaire avec le brome (distance H...Br de 2,65 Å, angle $\widehat{N\text{-}H\ldots Br}$ de 114°) et à une liaison intermoléculaire avec l'oxygène de l'eau (distance H...W de 2,40 Å, angle $\widehat{N\text{-}H\ldots W}$ de 121°).

- l'atome H(1,N) du groupement amine participe à une liaison intramoléculaire avec le brome (H...Br = 2,56 Å , angle $\widehat{N\text{-}H\ldots Br}$ de 101°) et à une liaison intermoléculaire avec l'oxygène du méthanol (H...O = 2,02 Å , angle $\widehat{N\text{-}H\ldots O}$ de 145°).

3°) L'examen des liaisons hydrogène contractées par la molécule d'eau montre que la coordinance tétraédrique n'est pas pleinement satisfaite dans tous les cas étudiés :

- dans l'amino-4 et la méthyl-3 amino-4 naphtoquinone-1,2, l'oxygène W établit quatre liaisons à peu près équivalentes. La molécule d'eau est sensiblement le barycentre d'un tétraèdre régulier.

- dans la bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2, le caractère bifide des liaisons ne permet pas d'assimiler les directions W-H et W...H aux directions W...O, W...W et W...N correspondantes. L'atome d'oxygène établit quatre liaisons fortes à peu près équivalentes ; cependant le deuxième atome d'hydrogène n'ayant pu être placé, nous ne pouvons présumer des angles que font ces liaisons entre elles.



a - $(NH_2)_4$ NQ-1,2

b - $Me_3(NH_2)_4$ NQ-1,2

Fig. 33 : Caractère tétraédrique de l'eau

4°) La structure du complexe bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 , CH_3 OH met en évidence une interaction entre groupement méthyle et atome de brome.

L'axe d'interaction est la direction Br...C, à peu près perpendiculaire au plan des trois atomes d'hydrogène du groupement méthyle : distance Br...C = 3,51 Å pour une somme des rayons de Van der Waals de 3,75 Å.

$Br...H_2 = 3,36$ Å

$Br...H_3 = 3,44$ Å Angle $\widehat{Br...C-O} = 1,74$ Å

$Br...H_4 = 3,56$ Å

Cette liaison de type électrostatique, doit être considérée comme une liaison forte ainsi qu'en témoigne la géométrie ci-dessus. C'est elle d'ailleurs qui assure la relation interfeuillets. Il est à remarquer que ces contacts particulièrement étroits entre atome de brome et groupement méthyle sont exceptionnels; ils sont en tous points comparables à ceux établis entre ion Br^- et groupement méthyle, par exemple dans les composés présentant des ammoniums quaternaires (Y.BARRANS).

3,36 Å	155°)	Dibromure de bis 1,4 (Triméthylammonium) tétraméthylène
3,67 Å	167°)	dihydrate.
3,56 Å	167°)	Dibromure de bis 1,6 (Triméthylammonium) héxaméthylène dihydrate.

B - DEPART DES INCLUSIONS

Les descriptions et discussions précédentes ont mis en évidence le rôle prépondérant joué par les inclusions d'eau et de méthanol dans la cohésion de l'ensemble cristallin. Quelles conséquences a, sur l'organisation de ces molécules de naphtoquinones-1,2, le départ des inclusions ? La réponse à cette question est donnée par une étude comparée, en variation thermique, des dérivés bromés.

Trois techniques d'analyse ont été appliquées à des échantillons pulvérulents :

- l'analyse thermique différentielle
- l'enregistrement dans un domaine défini de température des spectres de diffraction X à la chambre de Guinier-Lenné.
- l'enregistrement à température fixe des spectres de diffraction X avant et après départ des inclusions.

1°) Analyse thermique différentielle

Chaque expérience a été réalisée sous atmosphère inerte (argon) de manière à éliminer un possible phénomène d'oxydation ou d'humidification.

L'analyse du complexe bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 et méthanol, celle de la bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 hydratée révèlent, lors de la montée en température, un signal endothermique. Ce signal n'est pas donné à température bien définie, comme cela se produit fréquemment avec les cristaux hydratés mais sur un intervalle de température assez important, de l'ordre de 30°; les maxima se situent respectivement aux environs de 120° et 70°. L'analyse, en descente et montée consécutive de température, de ces mêmes produits, ne revèle aucun signal. Il apparaît donc que les variations énergétiques observées traduisent la désorption progressive des molécules d'inclusion dans un petit domaine de température.

Nous noterons que la courbe d'analyse thermique différentielle du produit anhydre ne révèle aucune anomalie pouvant traduire une quelconque modification structurale. Celle des produits à inclusion montrent que le phénomène de fusion ne peut être mis en évidence à cause d'une décomposition préalable.

2°) Chambre de Guinier-Lenné

Nous avons enregistré en variation lente de température le spectre continu des trois produits (T_{Max} = 150° pour le dérivé hydraté, 300° pour les deux autres).

- Produit simple : nous n'observons qu'une modification légère du spectre par léger déplacement des raies. Ceci rend compte de la dilatation thermique du réseau.

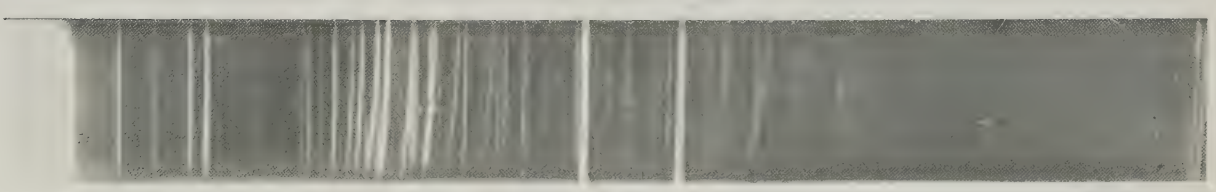


Fig. 34 : Cliché de Guinier-Lenné
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2

- Produit hydraté : nous constatons une modification importante du spectre en fonction de la température.

- modification progressive des raies en position et en intensité que l'on peut rapporter au départ de la molécule d'eau.

- changement spectaculaire dans la répartition et l'intensité des raies que l'on peut rapporter à la réorganisation des molécules de naphtoquinones consécutive à ce départ.

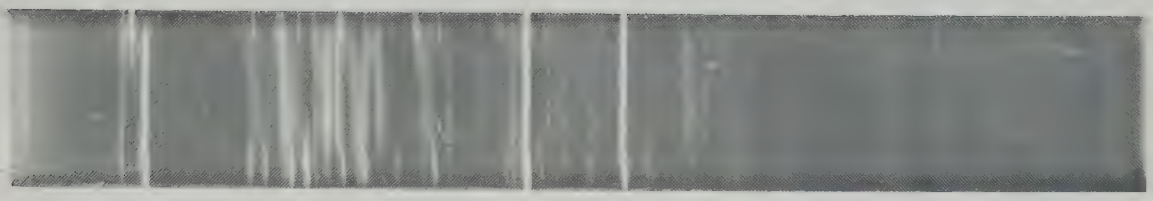


Fig. 35 : Cliché de Guinier-Lenné
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O

- Produit avec méthanol : le phénomène est du même ordre que celui observé avec le produit hydraté. Le cliché du produit débarrassé du méthanol est semblable en tous points à celui du produit déshydraté mais est très différent de celui du produit simple.

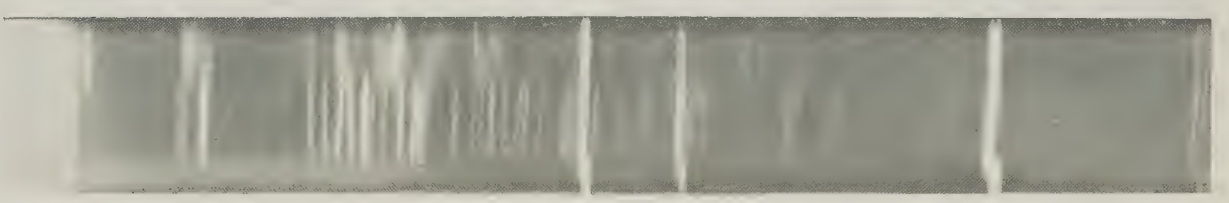


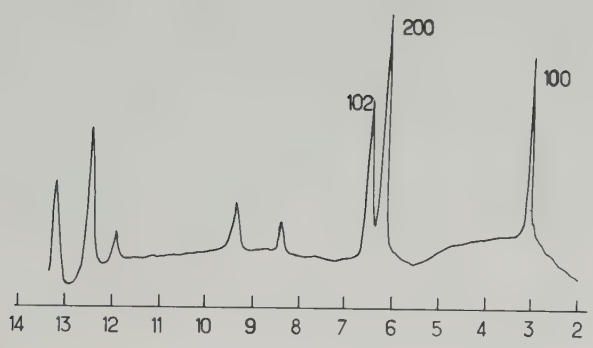
Fig. 36 : Cliché de Guinier-Lenné
$Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH

3°) Diffractomètre

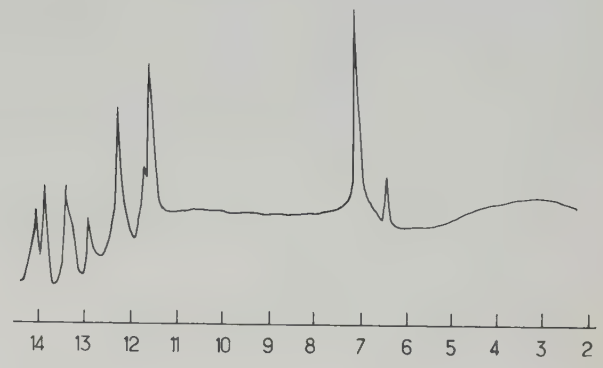
Nous avons complété ces informations en réalisant deux séries de diffractogrammes :

- spectres des trois composés réalisés à 25°, tous différents.

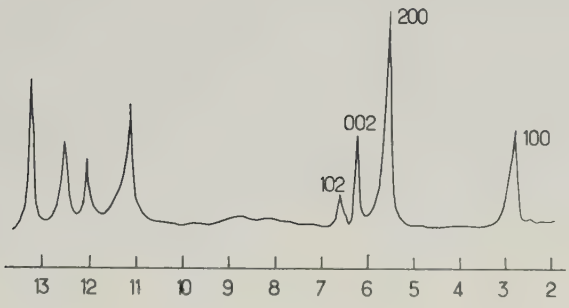
- spectres des produits à inclusion, portés à 140° et refroidis, à température ordinaire : ils sont semblables et très différents de celui du produit simple.



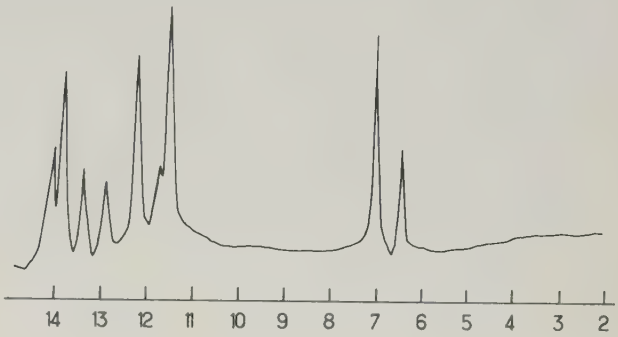
a - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O (25°)



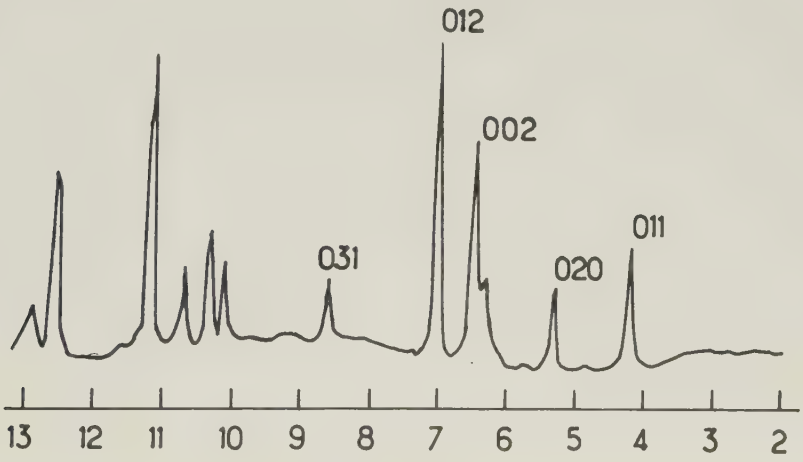
b - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , H_2O après passage à l'étuve (140°)



c - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH (25°)



d - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2 , CH_3OH après passage à l'étuve (140°)



e - $Br_3(NH_2)_4$ NQ-1,2

Fig. 37 : Diffractogrammes

4°) En résumé trois résultats de cette analyse thermique peuvent être retenus :

- le départ des inclusions se fait sur un domaine de température non négligeable (A.T.D. et Guinier-Lenné) ; la désorganisation est donc lente.

- les molécules de naphtoquinone des cristaux contenant soit des molécules d'eau, soit de méthanol, se réarrangent de façon semblable.

- le départ des inclusions conduit à une forme cristalline autre que la forme simple. Ce résultat pouvait être prévu. L'examen des projections des 3 structures selon l'axe d'empilement, révèle en effet deux types d'organisation cristalline très différents : la rupture des liaisons hydrogène contractées par les molécules d'eau et de méthanol ne permet pas de passer sans grand bouleversement à l'arrangement cristallin du dérivé simple.

C H A P I T R E III

L'HYPOTHESE CRISTALLOGRAPHIQUE

Nous avons entrepris ce travail dans le dessein d'étudier la perturbation de l'enchaînement quinonique des naphtoquinones-1,2 aminées en position 4.

Nous avons rappelé en avant propos, de quelle manière le phénomène avait été abordé par AIME et col. et une explication proposée. Il était bien évident que cette hypothèse basée sur la connaissance d'une seule structure, l'amino-4 naphtoquinone-1,2 devait être remise en discussion dès que de nouvelles informations structurales seraient apportées. C'est ce que nous allons tenter de faire ici à la lumière des observations cristallographiques et aussi de données physico-chimiques complémentaires.

A - RAPPEL DE L'HYPOTHESE DE RESONANCE INTERMOLECULAIRE (selon AIME et Col.)

L'hypothèse proposée pour expliquer les longueurs anormales des liaisons est, a priori, séduisante : la délocalisation traduit une résonance intermoléculaire dans un ensemble atomique plan établi autour de liaisons hydrogène.

Plus précisément deux molécules centrosymétriques sont couplées par l'intermédiaire de molécules d'eau constituant ainsi un bimère à peu près plan (l'écart entre molécules organiques est inférieur à 0,50 A, celui entre molécule organique et molécule d'eau est inférieur à 0,70 A).

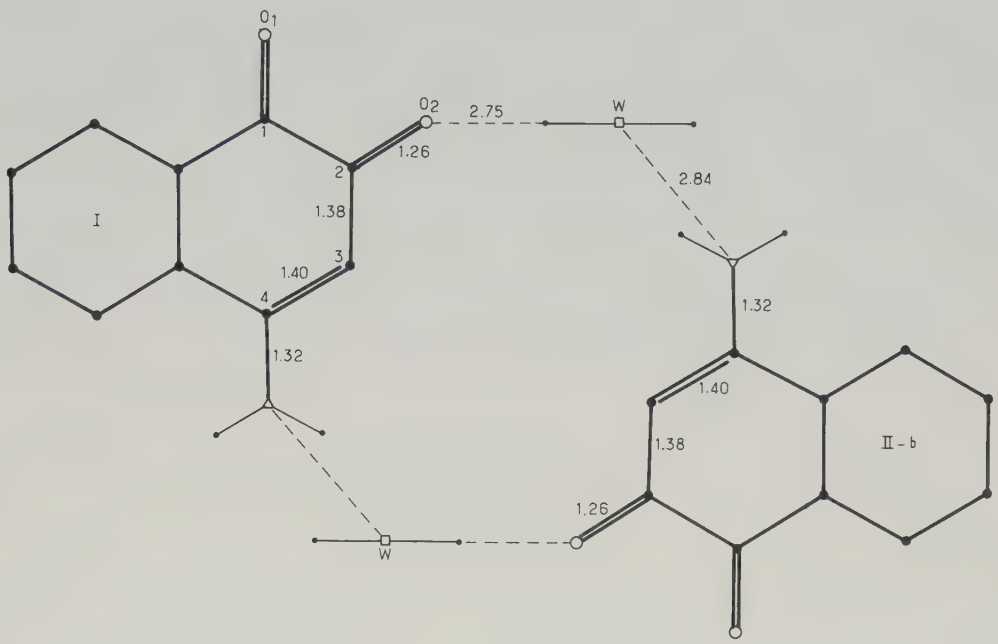


Fig. 38 : Bimère dans l'amino-4 naphtoquinone-1,2 hémi-hydratée.

Ceci étant, il est raisonnable de concevoir un cycle intermoléculaire résonnant directement lié à la notion de transfert de charge : si les liaisons hydrogène relèvent effectivement d'un tel transfert comme il est admis dans la théorie de SOKOLOV (1965), la molécule d'eau doit jouer à la fois le rôle d'accepteur suivant (H-W) et le rôle de donneur dans la direction du doublet libre de l'atome d'oxygène ; de même, la molécule organique sera accepteur par ses atomes d'hydrogène du groupement amine et donneur par les doublets libres de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. Les liaisons du bimère s'établissent donc entre une succession de groupements donneurs et de groupements accepteurs. Ce phénomène de résonance, qui fait intervenir les enchaînements O(2)-C(2)-C(3)-C(4)-N(4) et les liaisons de solvatation expliquerait l'allongement des liaisons doubles C(3)-C(4) et C(2)-O(2), le raccourcissement des liaisons simples C(2)-C(3) et C(4)-N(4).

Dans cette explication, deux facteurs ont un rôle prépondérant :

- la présence de molécules d'eau relais.Les auteurs font observer en effet que dans les bimères plans anhydres de la bromo-3 amino-2 naphtoquinone-1,4 les liaisons ne sont pas affectées par un semblable effet de résonance.

- la présence de bimères organiques plans. La structure de la méthyl-3 amino-2 naphtoquinone-1,4 hydratée, qui ne comporte pas ce type d'association est indiscutablement celle d'une amine primaire.

Ce rôle ne sera tenu, dans le processus de résonance invoqué, que si les deux facteurs sont simultanément présents.

La connaissance que nous avons de quatre organisations cristallines supplémentaires, très différentes les unes des autres, la définition que nous pouvons donner d'un modèle commun de ces molécules perturbées, nous autorisent à rejeter l'essentiel de cette hypothèse de résonance :

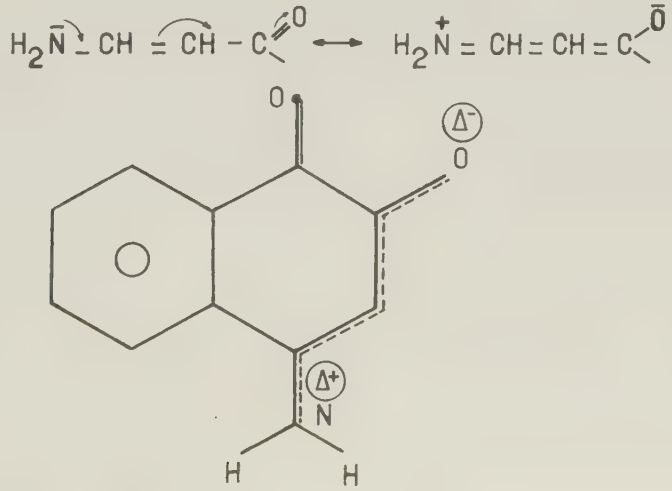
- l'eau ne joue pas un rôle privilégié. Que la structure soit formée de molécules organiques seulement ou qu'elle comporte en plus des molécules d'eau ou de méthanol, le phénomène persiste.

- le réseau des liaisons hydrogène ne permet jamais la création d'un enchaînement résonnant dans lequel pourraient intervenir des bimères plans. Ceci, bien entendu, ne remet nullement en question le phénomène de transfert de charge invoqué au niveau de la liaison hydrogène.

B - L'HYPOTHESE ACTUELLE

1 - Toute molécule d'amino-4 naphtoquinone-1,2 présente une délocalisation électronique forte, conséquence de la présence du groupement amine.

a) A l'état isolé, ou dans un milieu quelconque, la molécule voit le doublet libre de l'atome d'azote se conjuguer avec les électrons mobiles du cycle (c'est l'effet mésomère bien connu du substituant NH_2). L'atome d'azote prend un caractère positif. Le déplacement des charges, se propageant le long de l'enchaînement quinonique, donne finalement un caractère négatif à l'atome d'oxygène O(2).



L'importance du rôle tenu par l'atome d'azote en série naphtoquinonique-1,2 ne saurait être discutée : pour s'en convaincre il suffit de rappeler les bromo-3 et chloro-3 naphtoquinones-1,2 dont les structures moléculaires ne manifestent aucune perturbation ; l'influence de la nature d'un substituant en position 3, quelle que soit son électronégativité (brome ou méthyl) est négligeable.

b) Dans le cristal, la molécule est perturbée par les liaisons hydrogène qu'elle établit.

Ces liaisons N-H...O, toujours distribuées en chaîne et relativement fortes (2,85 à 2,89 Å) vont naturellement "exalter" la conjugaison : c'est ainsi que, dans les structures bromées comportant des inclusions, où l'atome d'oxygène O(2) entre deux fois en liaison hydrogène, la perturbation est légèrement plus marquée que dans le cas du composé simple.

c) Il est remarquable qu'en série naphtoquinonique-1,4 la présence d'un groupement amine en position 2 ne soit pas associée à une perturbation similaire de l'enchaînement N(2)-C(2)-C(3)-C(4)-N(4), (C.HAUW).

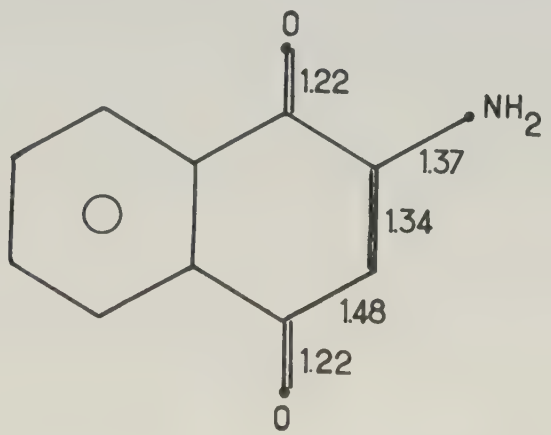


Fig. 39 : Molécule moyenne d'amino-2 naphtoquinone-1,4.

Ceci est remarquable pour les deux raisons suivantes :

- d'une part cet enchaînement quinonique où peut s'opérer la délocalisation électronique, est identique à celui des naphtoquinones-1,2.

$$NH_2 - CH = CH - C = O$$

- d'autre part les groupements amine et carbonyle mis en cause participent à des liaisons hydrogène, y compris des liaisons hydrogène fortes en chaîne (comme dans l'amino-3 naphtoquinone-1,4 et la chloro-2 amino-3 naphtoquinone-1,4).

Les résultats cristallographiques établis en série naphtoquinonique-1,4 montrent donc que la délocalisation électronique qu'entraîne le groupement amine se traduit par une perturbation faible des longueurs de liaisons. Cette délocalisation, qui peut être plus accusée en série naphtoquinonique-1,2 qu'en série naphtoquinonique-1,4 du fait de la présence de deux groupement C=O contigus n'explique donc pas, semble-t-il, les anomalies observées dans les longueurs de liaison.

2 - L'existence simultanée d'une conjugaison forte dans la molécule et de liaisons hydrogène en chaîne dans le cristal pourrait entraîner la migration du proton.

a) La tautomérie céto-énolique est un phénomène fréquent en solution. Dans le cas particulier des amino-naphtoquinones, elle a été étudiée par le biais des potentiels de demi-oxydation, (FIESER et FIESER, 1934 ; étude rappelée dans "Advanced Organic Chemistry 1968).

FIESER et FIESER ont montré, à partir de considérations thermodynamiques que l'équilibre tautomérique en solution des aminonaphtoquinones, qu'elles soient α ou β, pouvait s'exprimer en fonction des potentiels des deux tautomères comme :

$$\log K = (E_H^{\beta} - E_H^{\alpha}) / 0{,}02956 \qquad \text{où} \quad K = \frac{[\alpha]}{[\beta]}$$

Cette loi établit que si la différence des potentiels est inférieure à 60 mV, nous sommes dans un véritable cas de tautomérie, les formes α et β sont présentes en quantité appréciable, en revanche si la différence de potentiel est supérieure à 60 mV, nous sommes dans un cas de pseudomérie pour lequel la forme de plus bas potentiel représente plus de 99 % du mélange.

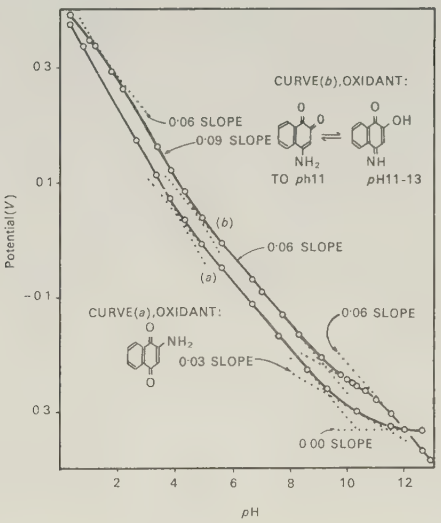


Fig. 40 : Relation entre pH potentiel de demi-oxydation des aminonaphtoquinones (d'après FIESER et FIESER, 1934).

Les courbes exprimant la variation du potentiel de demi-oxydation en fonction de la concentration en ion hydrogène montrent que :

- l'amino-2 naphtoquinone-1,4 n'existe que sous la forme α, quel que soit le P_H de la solution.

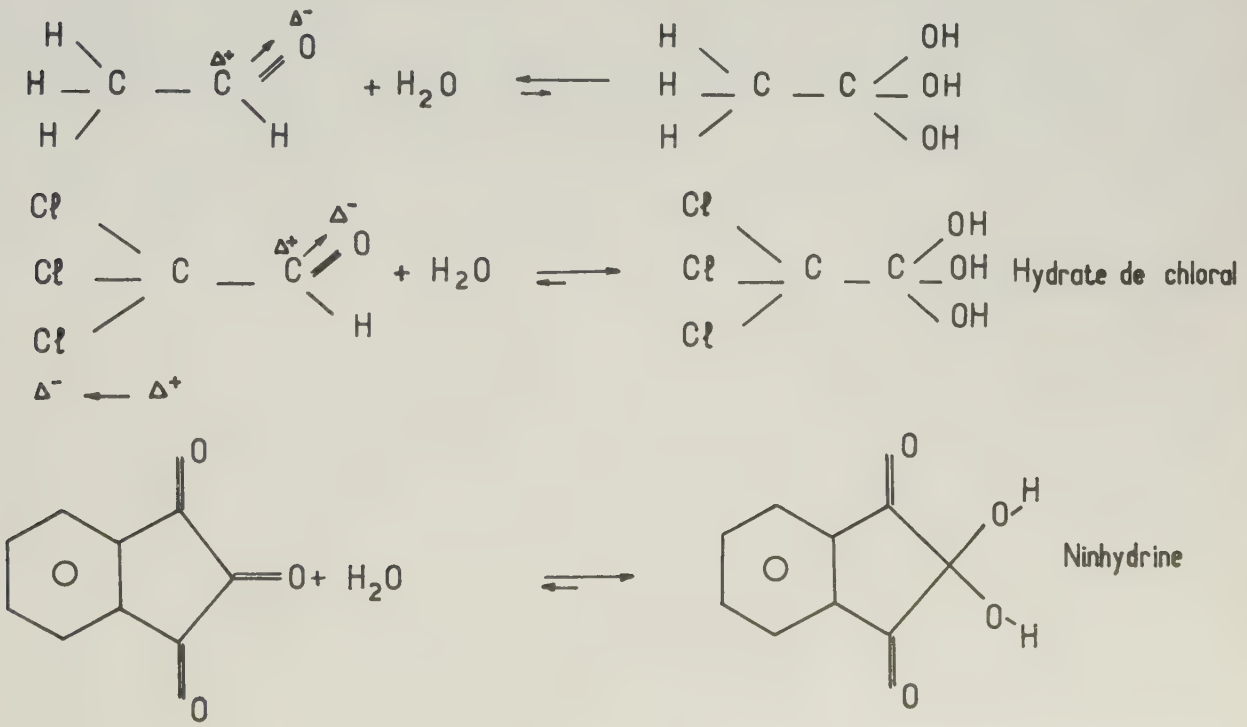
- l'amino-4 naphtoquinone-1,2 existe pratiquement seule sous la forme β pour un P_H inférieur à 10, et sous la forme α pour un P_H supérieur à 11,5. Les deux formes ne coexistent en quantité appréciable que dans la zone 10-11,5 des P_H.

Cette analyse potentiométrique amène les conclusions suivantes :

1 - L'hypothèse d'un désordre cristallin conséquence d'un équilibre tautomérique en solution, ne peut être retenue. En effet les cinq composés d'amino-4 naphtoquinones-1,2, présentés dans ce travail, ont été cristallisés dans des solutions différentes, soit acides, soit neutres, mais jamais très alcalines, par conséquent dans des solutions dont le P_H est inférieur à 10 : seule la forme β y est présente.

b) Cette aptitude des naphtoquinones-1,2 à la tautomérie peut-être rapportée à la présence des deux groupements C=O contigus dont les dipôles partiels (2,8 Debye) sont en répulsion électrostatique forte.

Nous connaissons en effet des exemples où la répulsion dipôle-dipôle est favorable à la migration du proton en solution; c'est le cas du chloral, de l'indane trione 1,2,3 où, par captation du proton, supprimant un dipôle partiel, il y a stabilisation d'une forte hydratée (CRAM-HAMMOND).



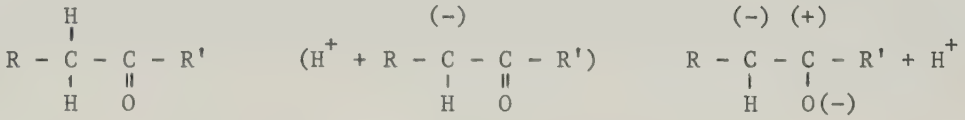
Par analogie il est raisonnable de penser que le passage à la forme énolique, atténuant la répulsion dipôle-dipôle, tendra donc à s'effectuer.

c) A l'état cristallin, l'existence de liaisons hydrogène fortes, associées aux deux facteurs moléculaires que sont délocalisation électronique et interactions dipolaires, crée les conditions favorables à la migration du proton.

Mais cette migration peut se réaliser de plusieurs façons entre lesquelles nous ne pouvons choisir actuellement :

1 - Ou bien il y a rupture polaire de la liaison N-H, le proton du groupement amine étant capté par l'oxygène O(2) d'une molécule voisine.

- soit que le transfert s'effectue au moment de la nucléation; le cristal serait alors un mélange des deux formes céto-amine et hydroxy-imine, présentes en proportions déterminées; le mécanisme de cette céto-énolisation pourrait être celui proposé par LOWRY et rappelé par KIRRMAN.



"Le départ de H^+ crée une charge négative sur l'atome de carbone; celle-ci entraine un autre déplacement d'électrons, ceux de la double liaison du carbonyle qui seront repoussés et donneront une charge négative à l'oxygène, le carbone voisin étant positif. La molécule forme ainsi un ion tripolaire avec deux pôles négatifs entre lesquels l'ion H^+ aura le choix...

Si l'hydrogène se réunit à l'oxygène, on obtient la forme énolique.

Si les deux formes possèdent des stabilités voisines, il a desmotropie."

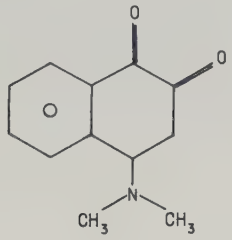
- soit que le passage d'une forme à l'autre se réalise dans le cristal.

Nous sommes en présence de cas de désordre cristallin et la diffraction des rayons X décèle la molécule statistique résultante des 2 molécules limites.

2 - Ou bien la liaison N-H n'est pas rompue mais le proton de chaque groupement amine tend à occuper sur la liaison hydrogène une position intermédiaire entre N et O(2), ceci entraînant une réorganisation électronique dans chacune des molécules.

Le cristal est donc formé d'une seule sorte de molécule et nous ne sommes plus dans un cas de désordre.

d) Cette hypothèse de migration de proton que nous retenons de préférence à celle de la simple délocalisation électronique moléculaire rend compte des observations cristallographiques (longueurs de liaisons, présence de deux pics de densité électronique près de l'atome d'azote).

Bien entendu, elle demande à être confirmée. Pour ce faire l'étude aux rayons X du composé  qui ne présente pas de liaison hydrogène peut

être envisagé de même que des études spectrales comparées, en Raman et Infra-Rouge , des composés hydrogénés et deutérés, à l'état solide et en solution.

Mais la confirmation sera donnée, à coup sûr, par l'analyse des structures en diffraction neutronique. Ceci devrait faire l'objet d'un travail ultérieur.

C O N C L U S I O N

Ainsi ce travail se termine sur une question. Mais sans doute étions-nous ambitieux de vouloir expliquer au moyen d'une seule technique, et dans des délais relativement courts, les phénomènes importants dont nous avons débattus.

Nous croyons cependant qu'un de ses mérites aura été d'apporter une information précise, reproductible, à caractère général, permettant de mettre en lumière ces phénomènes et de montrer qu'ils sont spécifiques de l'état solide.

C'est l'adaptation de la géométrie de l'enchaînement quinonique à l'environnement cristallin. Cette déformation moléculaire est directement fonction des liaisons de superposition et modes de recouvrement. Si elle est faible, elle est désormais indiscutable; nous pouvons rappeler à ce propos les hésitations des auteurs ayant observé avant nous ces écarts à la symétrie de la molécule libre de naphtoquinone, soit qu'ils aient rapporté ces résultats à l'imprécision des mesures, soit plus simplement qu'ils n'aient pas proposé d'explication.

C'est aussi la perturbation de l'enchaînement quinonique, perturbation si spectaculaire que nous ne pouvons raisonnablement la séparer de l'existence de liaisons hydrogène. Ici encore l'explication proposée antérieurement par d'autres auteurs ne rend pas compte des résultats nouveaux que nous avons apportés. Migration du proton ? très certainement, mais il s'agit tout de même d'une hypothèse à confirmer.

En plus de ces phénomènes essentiels, notre travail aura permis d'attirer l'attention sur d'autres points, moins importants sans doute mais d'un intérêt certain pour les gens qui s'intéressent à l'état solide : c'est la présence de liaisons hydrogène bifides nombreuses; c'est la réorganisation moléculaire qui suit la rupture des liaisons hydrogène établies par les molécules d'inclusion ; c'est encore l'existence d'interaction forte entre atome de brome et groupement méthyl, interaction peu commune et qui mériterait une étude approfondie.

APPENDICE

A - GENERALITES

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique d'intensité I_o traverse une substance isotrope et homogène d'épaisseur r et de coefficient d'absorption linéaire μ, l'intensité prend une valeur I telle que $I = I_o \ e^{-\mu r}$.

1 - Définition du coefficient d'absorption linéaire

Au cours de sa propagation dans un milieu matériel, le flux transporté par un faisceau de rayonnement subit une extinction produite par la diffusion (effet Rayleigh, Raman, Compton) déviant une partie du flux dans toutes les directions ou par l'absorption, transformant l'énergie incidente en énergie lumineuse (luminescence) électrique (photoionisation) ou chaleur.

La perte de flux $(-d\Phi)$ pour un faisceau monochromatique est proportionnelle au flux lui-même.

$$-\frac{d\Phi}{dx} = a\,\Phi \qquad \text{avec } a = 2k$$

$$-d\Phi = 2k\,\Phi\,dx \qquad \text{soit} \qquad \frac{d\Phi}{\Phi} = -2k\,dx$$

$$\Phi_T = \Phi_I \exp(-2kx)$$

Le facteur de transmission est $T = \dfrac{\Phi_T}{\Phi_I}$

L'expression d'une onde, solution des équations de propagation de Maxwell, se déplaçant suivant x, est de la forme :

$$A = A_o \exp\ j(\omega t - \sigma n x) \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Dans un milieu absorbant, l'indice n est complexe et s'écrit :

$$n = n_o - \mu_o$$

n_o = indice de réfraction

μ_o = indice d'absorption

L'élongation peut s'écrire $A_o \exp j(\omega t - n_o x) \exp (- \sigma \mu_o x)$

$$I = A\, A^*$$

$$I = I_o \exp (- 2 \sigma \mu_o x) = I_o \exp (- \mu x)$$

μ est le coefficient d'absorption linéaire.

2 - Facteur de transmission

Soit un cristal de volume V, un élément de volume dV, r_1 et r_2 les longueurs parcourues dans le cristal par les rayons incidents et diffractés; le facteur de transmission $T_{hk\ell} = \frac{I}{I_o}$ s'écrit :

$$T_{hk\ell} = \frac{1}{V} \iiint_V e^{-\mu(r_1+r_2)} dV$$

T sera voisin de 1 lorsque le produit μr est petit, soit dans les deux cas suivants :

- μ est très petit
  a) $\lambda < 0{,}7$ Å .
  b) le cristal est composé d'éléments légers.
- le cristal est très petit, la somme $r_1 + r_2$ est faible.

Dans le cas où le cristal peut être assimilé à un cylindre ou à une sphère, les valeurs de T en fonction de Θ sont données dans les Tables Internationales (volume II, 291).

En général, la somme (r_1+r_2) dépend pour une tache de diffraction $hk\ell$ de l'orientation du cristal et de la direction du faisceau diffracté : il faut donc déterminer T pour chaque tache.

Facteur d'absorption linéaire pour un cristal de composition moléculaire donnée :

$$\mu = \frac{n}{V_c} \sum_i (\mu_a)_i \qquad cm^{-1}$$

n = nombre de molécules par maille

V_c = volume de la maille (cm^3)

μ_a = coefficient d'absorption atomique (cm^{-1})

$\sum_i$ = sommation sur tous les atomes d'une molécule seulement

3 - Méthode retenue

Plusieurs méthodes de correction sont déjà connues :

expérimentales : HUBER, KOPFMAN (Acta Cryst. 1969).

théoriques : BUSING-LEVY (Acta Cryst. 1957)

: FERRARI, BRAIBANTI, TIRIPICCHIO (Acta Cryst. 1965)

: MEULENAER - TOMPA (Acta Cryst. 1965)

Certaines de ces méthodes expérimentales ou théoriques (comme celle par exemple de FERRARI, BRAIBANTI, TIRIPICCHIO) abordent le problème de l'intégration à deux dimensions seulement et ne peuvent corriger en conséquence que les taches équatoriales. Elles sont insuffisantes.

Parmi les méthodes théoriques, certaines traitent les couches supérieures du réseau réciproque mais ont été programmées pour des ordinateurs de grande capacité. Récemment Mme BRUNIE a écrit un programme pour IBM-1130 basé sur la méthode de calcul préconisée par BUSING-LEVY. C'est une méthode numérique de GAUSS dite "en 8 points" (ANGOT, 1961). Malheureusement dans ce programme la correction d'absorption n'est applicable qu'aux intensités obtenues par une technique d'équi-inclinaison et dans le cas d'une symétrie au moins monoclinique.

Nous avons repris cette méthode de calcul approché de l'intégrale et nous avons écrit le programme pour la correction des intensités mesurées au diffractomètre automatique à trois cercles sans restriction de groupes de symétrie.

B - ETUDE GEOMETRIQUE DU CRISTAL

Nous supposerons que le cristal est un polyèdre convexe (sans angle rentrant) limité par n faces; n est inférieur ou égal à 10 dans le programme que nous avons écrit.

1 - Changements de référentiel

Au réseau réciproque du cristal on associe les axes orthogonaux X Y Z définis comme suit :

X confondu avec l'axe réciproque x^*

Y contenu dans le plan réciproque x^* O y^* et normal à X

Z normal à X et Y, tel que le trièdre OXYZ soit direct

Une matrice B à 9 termes (dont 3 nuls) permet la transformation du premier système de référence en ce deuxième système de référence.

$$B = \begin{vmatrix} a^* & b^* \cos\gamma^* & c^* \cos\beta^* \\ 0 & b^* \sin\gamma^* & -c^* \sin\beta^* \cos\alpha \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{vmatrix}$$

Une matrice U à 3 x 3 termes rend compte de la désorientation des axes X Y Z du cristal par rapport aux axes orthogonaux X_G Y_G Z_G du goniomètre définis (pour $\theta = 0$) de la manière suivante :

Z_G vertical

Y_G dans le sens du faisceau incident de rayons X

X_G dans le plan horizontal, normal à Y et Z, et tel que le trièdre OX_G Y_G Z_G soit direct.

2 - Notation des faces

Lors des mesures d'intensité, les divers changements d'orientation du cristal doivent laisser inchangée la notation des faces cristallines; les équations de ces faces doivent donc être données par rapport à un système d'axe lié au cristal. Ce système d'axes n'est facilement repérable que dans le cas où il coïncide avec celui du goniomètre; c'est donc ce dernier que nous choisirons comme référence dans la notation des faces cristallines.

Les équations des n faces du cristal sont de la forme :

$$A(I)\ X + B(I)\ Y + C(I)\ Z - D(I) = 0 \qquad I = 1,2,\ldots, n$$

Nous conviendrons de choisir les signes des coefficients A,B,C,D tels que, pour tout point (XYZ) du cristal, l'inégalité suivante soit vérifiée.

$$A(I)\ X + B(I)\ Y + C(I)\ Z - D(I) = 0$$

Les coefficients A, B, C sont donc les cosinus directeurs de la normale rentrante au plan des faces.

Chaque face est repérée par deux angles Φ_o et χ_o lus sur le goniomètre (le procédé d'obtention de ces angles est expliqué paragraphe D 1). Les angles Φ_o et χ_o déterminent les coefficients A, B, C.

$$A = -\cos \Phi_o \cos \chi_o$$
$$B = -\sin \Phi_o \cos \chi_o$$
$$C = -\sin \chi_o$$

La mesure, à l'aide du micromètre oculaire, de la distance de la facette au centre de rotation du cristal détermine D.

C - CALCUL DU FACTEUR DE TRANSMISSION

Le calcul du facteur de transmission se divise en deux parties :

- d'une part, le calcul d'une intégrale triple qui est un problème purement mathématique et ne tient compte que de la forme géométrique du cristal, c'est-à-dire des équations des faces.
- d'autre part, le calcul du trajet (r_1 et r_2) des rayons X incidents et diffractés à travers le cristal.

1 - Calcul de l'intégrale

Nous avons repris le principe de calcul adopté par BUSING et LEVY (1957), basé sur la méthode numérique de GAUSS en n points. Celle-ci permet le calcul approché de l'intégrale :

$$T = \frac{1}{v} \iiint_v \exp\left(-\mu\,(r_1+r_2)\right) dv$$

Soit donc une intégrale du type :

$$I = \frac{1}{V} \int_c^f \int_c^d \int_a^b f(x,y,z)\, dx\, dy\, dz$$

De façon générale, l'intégrale $I_1 = \int_a^b f(x)\, dx$ se transforme avec $x = \frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2} u$ en

$$I_1 = \frac{b-a}{2} \int_{-1}^{+1} f\left(\frac{a+b}{2} + \frac{b-a}{2} u\right) du = \frac{b-a}{2} \int_{-1}^{+1} \Phi(u)\, du$$

L'intégrale $I_2 = \int_{-1}^{+1} \Phi(u)\, du$ peut être calculée de façon approchée car on peut la remplacer par un polynôme P de m termes dont les valeurs des coefficients u_i, H_i (i = 1,m) sont données dans les tables de Gauss.

$$P = H_o\, \Phi(u_o) + H_1\, \Phi(u_1) + \ldots\ldots + H_m\, \Phi(u_m)$$

Tables de Gauss :

	m = 8 points		m = 4 points	
i	$U_{(1)}$	$H_{(1)}$	$U_{(1)}$	$H_{(1)}$
1	-0,96029	0,10123	-0,86114	0,34785
2	-0,79666	0,22238	-0,33998	0,65214
3	-0,52553	0,31371	0,33998	0,65214
4	-0,18343	0,36268	0,86114	0,34785
5	+0,18343	0,36268		
6	+0,52553	0,31371		
7	+0,79666	0,22238		
8	+0,96029	0,10123		

Le problème consiste donc à déterminer les valeurs supérieures et minimales de x, y, z (limites a, b, c, d, e, f de l'intégrale triple I).

a) Détermination de x_{sup} et x_{min}

Il faut rechercher les différentes valeurs de x en résolvant C_F^3 (F = nombre de faces) systèmes d'équations; ces systèmes sont formés par les équations de toutes les faces cristallines prises trois à trois :

$$a_1x + b_1y + c_1z - d_1 = 0$$

$$a_2x + \ell_2y + c_2z - d_2 = 0$$

$$a_3x + \ell_3y + c_3z - d_3 = 0$$

$$x = \frac{\Delta_x}{\Delta} \qquad \text{avec} \qquad \Delta_x = \begin{vmatrix} d_1 & b_1 & c_1 \\ d_2 & b_2 & c_2 \\ d_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix} \qquad \Delta = \begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}$$

Les valeurs extrêmes de x sont x_{sup} et x_{min}

Pour chaque point i, nous avons alors :

$$x_i = \frac{x_{sup} + x_{min}}{2} + \frac{x_{sup} - x_{min}}{2} u_i$$

b) Pour chaque valeur x(i) constante, nous allons chercher $y_{sup}(x_i)$ et $y_{min}(x_i)$ en résolvant cette fois-ci C_F^2 systèmes de 2 équations à 2 inconnues de la forme :

$$a_1 x_i + b_1 y + c_1 z - d_1 = 0$$
$$a_2 x_i + b_2 y + c_2 z - d_2 = 0$$

Nous avons donc n valeurs y_{sup} et y_{min} qui donnent naissance à $n \times n$ valeurs.

$$y_{ij} = \frac{y_{sup}(x_i) + y_{min}(x_i)}{2} + \left| \frac{y_{sup}(x_i) - y_{min}(x_i)}{2} \right| u_j$$

c) Pour toute valeur y_{ij}, nous résolvons maintenant F équations qui donnent n^2 valeurs z_{sup} et z_{min} soit n^3 termes.

$$z_{ijk} = \frac{z_{sup}(x_i,y_{ij}) + z_{min}(x_i,y_{ij})}{2} + \frac{z_{sup}(x_i,y_{ij}) - z_{min}(x_i,y_{ij})}{2} u_k$$

L'intégrale I devient donc :

$$I = \sum_{ijk=1}^{n} \frac{b-a}{2} \frac{d(x_1)-c(x_i)}{2} \frac{f(x_i,y_{ij})-e(x_i,y_{ij})}{2} H_i H_j H_k f(x_1, y_{ij}, z_{ijk})$$

Dans le cas de l'intégrale T, nous obtenons :

$$T = \frac{1}{V} \int \int \int_V e^{-\mu(r_i+r_2)} dx\, dy\, dz$$

$$T = \frac{1}{V} \sum_{1}^{n} \sum \sum \frac{b-a}{2} \frac{d(x_1)-c(x_1)}{2} \frac{f(x_i,y_{ij})-e(x_i,y_{ij})}{2} H_i H_j H_k e^{-\mu(r_{ijk} + r'_{ijk})}$$

r_{ijk} = distance parcourue dans le cristal par le rayon incident jusqu'au point i j k.

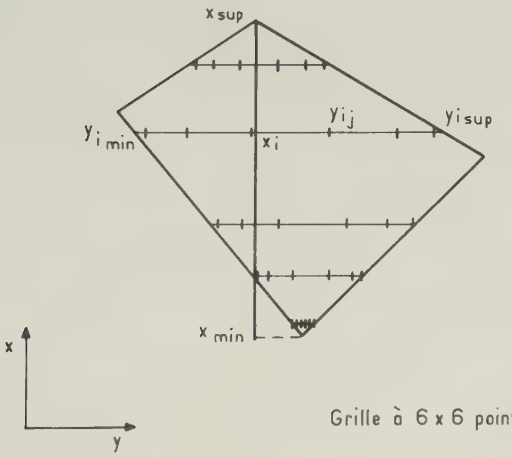
r'_{ijk} = distance parcourue dans le cristal par le rayon diffracté depuis le point i j k.

Le volume V est déterminé en affectant dans la triple somme la valeur 1 à l'exponentielle; ce résultat permet de vérifier la justesse des équations des faces et d'apprécier la précision des résultats.

Dans notre cas particulier nous avons choisi m = 8, ce qui permet d'avoir une précision assez grande pour un temps de calcul raisonnable sur IBM-360-44 (1,5 s par tache pour un programme écrit en FORTRAN IV).

Cette méthode revient donc à partager le cristal en 512 points affectés chacun d'un poids différent et déterminé. $H_1 H_j H_k$ est le poids du point ijk, proportionnel à l'élément de volume représenté par le point.

Pour visualiser cette façon de procéder, considérons un cristal à deux dimensions et une grille de Gauss de 6x6 points. Nous remarquerons que :



Grille à 6 x 6 points

- tous les points de la grille sont à l'intérieur du cristal.
- les points sont beaucoup plus resserrés près des côtés du cristal car la variation du coefficient d'absorption en fonction de la longueur parcourue par les rayons X est ici la plus grande.

Pour chaque tache h k ℓ de diffraction il faut donc calculer la somme de toutes les longueurs r_{ijk} et r'_{ijk} parcourues dans le cristal par les rayons incidents et diffractés.

2 - Calcul de r_{ijk} et r'_{ijk}

Avec BUSING-LEVY, nous l'avons vu, nous définissons à partir d'un vecteur $\vec{v}$ en coordonnées du réseau réciproque un vecteur v_c en coordonnées cartésiennes X Y Z tel que :

$$\vec{v}_c = B\,\vec{v}$$

A partir de $\vec{v}_c$, on définit un vecteur $\vec{v}_\Phi$ repéré par rapport aux axes du goniomètre. La matrice U de désorientation des axes XYZ du cristal par rapport aux axes du goniomètre dépend du réglage du cristal et est calculée par le programme "CANCO" couramment utilisé au laboratoire.

$$\vec{v}_\Phi = U\,\vec{v}_c$$

Les axes du cristal sont, à l'aide des matrices B et U, ramenés sur ceux du goniomètre définis comme suit pour $\Theta = 0$.

$O\,Z_G$: vertical
$O\,Y_G$: dans le sens du faisceau incident de rayons X
$O\,X_G$: dans le plan équatorial, normal à $O\,Y_G$ et $O\,Z_G$

Nous avons défini les équations des faces cristallines par rapport aux axes du cristal. La notation de ces facettes reste la même quelle que soit l'orientation donnée au cristal lors des mesures d'intensité. Il convient maintenant de repérer par rapport à ce même système d'axes cristallins les directions des rayons incidents et diffractés de façon à pouvoir, pour toute orientation possible du cristal, calculer les trajets parcourus par ces rayons dans le cristal.

Nous allons maintenant étudier les mouvements du cristal et du goniomètre lorsque nous plaçons un plan réflecteur h k ℓ, auquel correspondent les angles Θ , χ , Φ , en position de réflexion. Cette étude se fera à la fois dans le réseau réciproque et dans le réseau direct.

Le vecteur $N_{hk\ell}$ représente dans le réseau réciproque la normale au plan réflecteur h k ℓ. Pour que celui-ci soit en position de réflexion, il faut amener, par rotation du cristal, la normale sur l'axe OX et ensuite faire tourner l'axe OX de l'angle Θ de façon que le noeud h k ℓ soit sur la sphère d'Ewald .
La première opération comporte deux phases.

a) rotation d'un angle Φ autour de OZ

b) rotation d'un angle χ autour de OY

Considérons maintenant ces rotations dans le réseau direct.

Le plan réflecteur est en position quelconque. Les axes du cristal et ceux du goniomètre sont confondus.

- Les axes OX_c et OY_c subissent une rotation d'angle Φ autour de OZ_G; les axes OX_c et OY_c sont toujours dans le plan équatorial. Ceci se traduit par la rotation :

$$\Phi = \begin{vmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi & 0 \\ -\sin\Phi & \cos\Phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

- Les axes du cristal subissent une rotation d'angle χ autour de $O\,Y_G$; le plan réflecteur est alors perpendiculaire à l'axe $O\,X_G$, dans le plan vertical $O\,Y_G Z_G$, les axes $O\,X_c$ et $O\,Y_c$ liés au cristal ne sont plus dans le plan équatorial. A cette transformation correspond la matrice :

$$X = \begin{vmatrix} \cos\chi & 0 & \sin\chi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\chi & 0 & \cos\chi \end{vmatrix}$$

- Pour amener le plan en position de réflexion, nous effectuons une rotation d'un angle Θ autour de $O\,Z_G$; les axes du goniomètre et du cristal sont dans ce cas solidaires : $O\,X_G$ et $O\,Y_G$ tournent donc de l'angle Θ et la trace du plan réflecteur est encore confondue avec l'axe $O\,Y_G$. A cette rotation correspond la matrice :

$$\Theta = \begin{vmatrix} \cos\Theta & \sin\Theta & 0 \\ -\sin\Theta & \cos\Theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Par rapport aux axes du goniomètre, le vecteur unitaire $\vec{p}_i$ du rayon incident aura pour composantes $\sin(-\Theta) = -\sin\Theta$
$\cos(-\Theta) = \cos\Theta$

ce qui peut s'écrire $\bar{\Theta} \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix}$ avec $\bar{\Theta} = \begin{vmatrix} \cos\Theta & -\sin\Theta & 0 \\ \sin\Theta & \cos\Theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$

le vecteur unitaire $\vec{p}_{2\Theta}$ du rayon diffracté aura pour composantes $\begin{vmatrix} \sin\Theta \\ \cos\Theta \end{vmatrix}$

soit $\Theta \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix}$

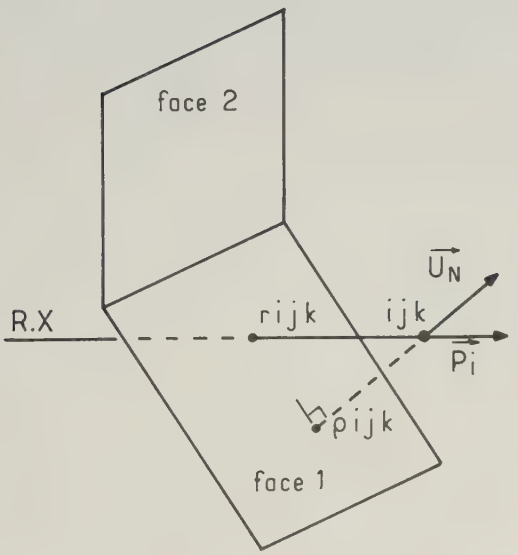
Pour trouver les composantes par rapport aux axes du cristal, il suffit d'appliquer les matrices transformées des matrices X et Φ ; Φ et X donnent en fait les composantes des vecteurs unitaires des axes du cristal par rapport aux axes du goniomètre; c'est l'opération inverse que nous devons effectuer ici, soit donner les composantes des vecteurs unitaires des axes du goniomètre par rapport à ceux du cristal.

$$\vec{P}_i = \tilde{\Phi}\tilde{X}\tilde{\Theta} \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\sin\Theta\cos\chi\cos\Phi - \cos\Theta\sin\Phi \\ \sin\Theta\cos\chi\sin\Phi + \cos\Theta\cos\Phi \\ -\sin\Theta\sin\chi \end{vmatrix}$$

$$\vec{P}_{2\Theta} = \tilde{\Phi}\tilde{X}\Theta \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha' \\ \beta' \\ \gamma' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin\Theta\cos\chi\cos\Phi - \cos\Theta\sin\Phi \\ \sin\Theta\cos\chi\sin\Phi + \cos\Theta\cos\Phi \\ \sin\Theta\sin\chi \end{vmatrix}$$

Soit ρ_{ijk} la distance du point ijk à la face d'équation $Ax + By + Cz - D = 0$. Cette distance s'écrit :

$$\rho_{ijk} = Ax_i + By_{ij} + Cz_{ijk} - D \gtrless 0$$



$$r_{ijk} = \frac{\rho_{ijk}}{\vec{U}_N . \vec{P}_i}$$

$\vec{U}_N$: vecteur unitaire de la normale rentrante de composantes (A, B, C).

A, B, C , α , β , γ sont données par rapport au même système d'axes, celui lié au cristal.

$$r_{ijk} = \frac{Ax_i + By_{ij} + Cz_{ijk} - D}{A\alpha + B\beta + C\gamma}$$

Pour un point i j k donné du cristal, nous avons F valeurs de r_{ijk} (F = nombre de faces). Pour tout point du cristal, ρ_{ijk} est positif; il faut donc que $A\alpha + B\beta + C\gamma$ soit positif. La condition de convexité imposée au cristal nous permet de dire que le chemin r_1 vrai sera la plus petite valeur positive des r_{ijk}.

$$r_1 = r_{ijk} \text{ minimum}$$

De même le chemin parcouru par le rayon diffracté en ijk sera la plus petite valeur de l'expression :

$$r'_{ijk} = - \frac{Ax_i + By_{ij} + Cz_{ijk} - D}{A\alpha' + B\beta' + C\gamma'}$$

D - EN PRATIQUE

1 - Mesure des angles Φ_o et χ_o , et de D

Nous effectuons ces mesures une fois le cristal réglé sur le diffractomètre; tous les angles sont alors à zéro. Le principe est d'amener chaque face perpendiculaire au faisceau de rayons X et de noter les angles Φ et χ qui caractérisent ces rotations.

Pratiquement, nous devons :

1 - déconnecter Θ et 2Θ, amener le compteur très près de la source des rayons X et le goniomètre en position $\Theta = 90°$.

Dans les formules employées, l'angle Φ_o représente l'angle dont il faut faire tourner le cristal pour amener la face perpendiculaire à l'axe OX_G du goniomètre (confondu avec l'axe OX_c du cristal). En opérant une rotation de $\Theta = 90°$, ces deux axes sont confondus avec le faisceau de rayons X.

2 - placer la lunette sur son socle.

3 - amener une face du cristal perpendiculairement au plan vertical contenant le faisceau incident en faisant tourner le cristal autour de l'axe des Φ; cette même face est ensuite rendue verticale par une rotation autour de l'axe des χ : la face doit alors apparaître dans la lunette comme un trait parallèle à l'axe vertical du réticule. La face est repérée par trois paramètres :

$\Phi_o = \Phi_{lu} - \Phi_{hoo}$ (angle déterminé lors du réglage du cristal)

$\chi_o = \chi_{lu}$

D = distance de la facette au centre du réticule (1 div = 0,015 mm)

Pour que les points (X,Y,Z) intérieurs au cristal satisfassent à la condition $AX + BY + CZ - D > 0$, il faut choisir D négatif si la face est amenée à gauche, positif si la face est amenée à droite. Nous conviendrons cependant de prendre D négatif, pour faciliter les calculs et tests ultérieurs. Pour pallier à cela, il suffit d'ajouter 180° à Φ_o quand la face est à droite.

4 - effectuer l'opération 3 pour chacune des faces.

2 - Organigramme

Le programme que nous avons écrit comprend deux parties distinctes :

- la première comporte la lecture des données, le calcul des équations des faces et celui du volume approché V ; elle est très courte car elle n'est effectuée qu'une seule fois.

- la deuxième permet le calcul du coefficient de transmission et la modification du facteur de structure observé, de son carré et de l'intensité pour un plan h k ℓ donné; elle se répète autant de fois qu'il y a de taches de diffraction dans la structure.

3 - Améliorations possibles

La mesure des paramètres Φ_o , χ_o , et D est délicate. En effet la perpendicularité de la face au faisceau de rayons X est appréciée visuellement. Il s'agit en pratique de rendre la trace de la facette (c'est-à-dire une droite) rigoureusement parallèle à l'axe vertical du réticule. Nous pouvons admettre une erreur de 5° sur la mesure de l'angle Φ_o . Une amélioration de cette technique de mesure doit être envisagée(lunette autocollimatrice,...).

L'écriture de la deuxième partie du programme en langage assembleur permettrait un gain de temps très important ; celui-ci rendrait possible l'augmentation du nombre de points de Gauss (m) et, par conséquent, l'amélioration de la précision des résultats. En effet, COPPENS a montré que les résultats dus à la méthode numérique de Gauss convergent vers ceux obtenus grâce à la méthode analytique (De MEULENAER, TOMPA) lorsque le nombre de points de Gauss augmente.

E - RESULTATS

Nous avons appliqué notre méthode de correction d'absorption aux données recueillies pour la structure du complexe méthanol, Bromo-3 Amino-4 Naphtoquinone-1,2. Le cristal étudié présentait 6 faces dont les équations ont été déterminées grâce aux paramètres suivants :

	Φ_o (°)	χ_o (°)	D (mm)
1	0	204	-0,055
2	0	24	-0,055
3	0	314	-0,03
4	0	134	-0,03
5	90	0	-0,14
6	270	0	-0,14

Les coefficients d'absorption massique de chaque élément ont été lus sur les Tables Internationales, l'application de la formule $\mu = \frac{n}{V_c} \sum_i (\mu_a)_i$ a donné comme coefficient d'absorption linéaire $\mu = 5{,}61\ mm^{-1}$.

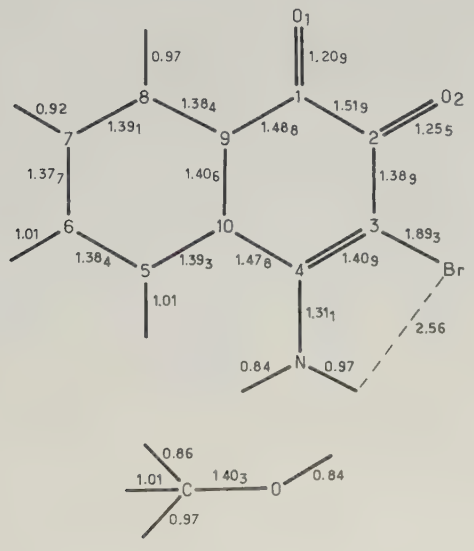
avec $n = 4$

$V_c = 1090 \times 10^{-24}\ cm^3$

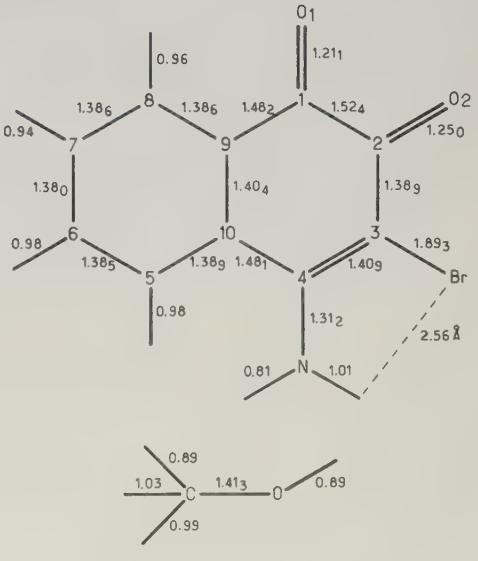
$\sum_i (\mu_a)_i = 1530 \times 10^{-23}\ cm^2$

Nous avons utilisé une grille de 8 x 8 x 8 points.

Nous donnons ci-dessous la stéréochimie de la molécule avant et après avoir effectué les corrections d'absorption : nous avons utilisé le même facteur de pondération et conduit l'affinement de manière analogue.



Avant



Après

- Le coefficient de reliabilité R est passé de 0,042 à 0,045.
- Les coefficients d'agitation thermique anisotrope ne présentent pas d'écarts significatifs.
- Les longueurs de liaison présentées ci-dessus sont assez voisines mais attirent cependant les remarques suivantes :

- Certaines liaisons ne sont pas du tout affectées par les corrections, en particulier les liaisons adjacentes C(2) - C(3) , C(3) - C(4) , C(3) - Br(3) , C(4) - N(4).

- La plus grande variation ne dépasse pas 0,006 Å , ordre de grandeur de l'écart type sur les liaisons (σ).

- Les liaisons du cycle phényle forment après correction un ensemble plus sérré autour de la valeur moyenne 1,388 Å, la liaison C_6-C_7, par exemple, passe de 1,377 Å à 1,380 Å.

En conclusion, nous pouvons dire qu'il n'apparaît pas de différence notoire dans la stéréochimie de la molécule, mais que toutes les modifications apportées vont néanmoins dans le sens attendu. Pour comparaison, nous rapportons ici certains résultats des travaux de SRIVASTAVA-LINGAFELTER. Ils ont étudié systématiquement l'influence de la forme et de la dimension du cristal sur la structure du composé suivant Pd $(C_2 N_2 H_8)_2 Cl_2$ (μ = 10 mm^{-1}), les variations sur les longueurs de liaison ne dépassent jamais 3σ et très peu dépassent 2σ. Ceci corrobore nos résultats car le coefficient d'absorption linéaire est ici trois fois plus grand que le nôtre.

En revanche, les travaux de HUBER-KOPFMAN qui traitent d'une méthode expérimentale de correction d'absorption conduisent à des résultats plus spectaculaires. Nous citerons :

- N Bromo - Acétyl - D - ala - L - ala - p - bromo - anilide

0,07 x 0,16 x 0,34 mm μ = 9,55 mm^{-1}

	Avant	Après
C - C	1,44 Å	1,38 Å
C - C	1,36 Å	1,41 Å
C = O	1,18 Å	1,24 Å
R	0,067	0,055

- γ-Rhodomycinone

0,08 x 0,64 x 0,60 mm = 0,76 mm^{-1}

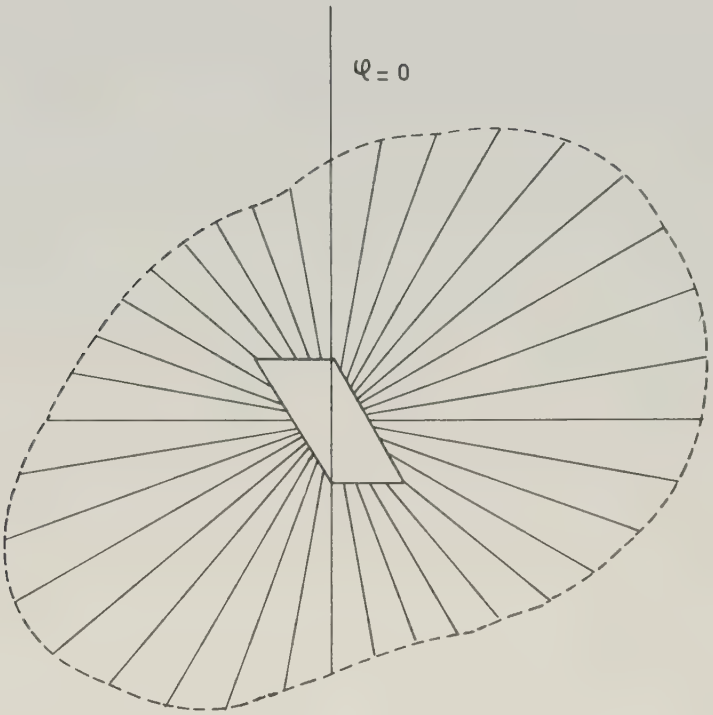
	Avant	Après
C - C	1,53 Å	1,48 Å
C - C	1,53 Å	1,56 Å
C - C	1,42 Å	1,38 Å
R	0,068	0,048

Les variations de longueur atteignent 5σ, alors que le coefficient de reliabilité est déjà faible, elles tendent à améliorer considérablement les longueurs de liaison.

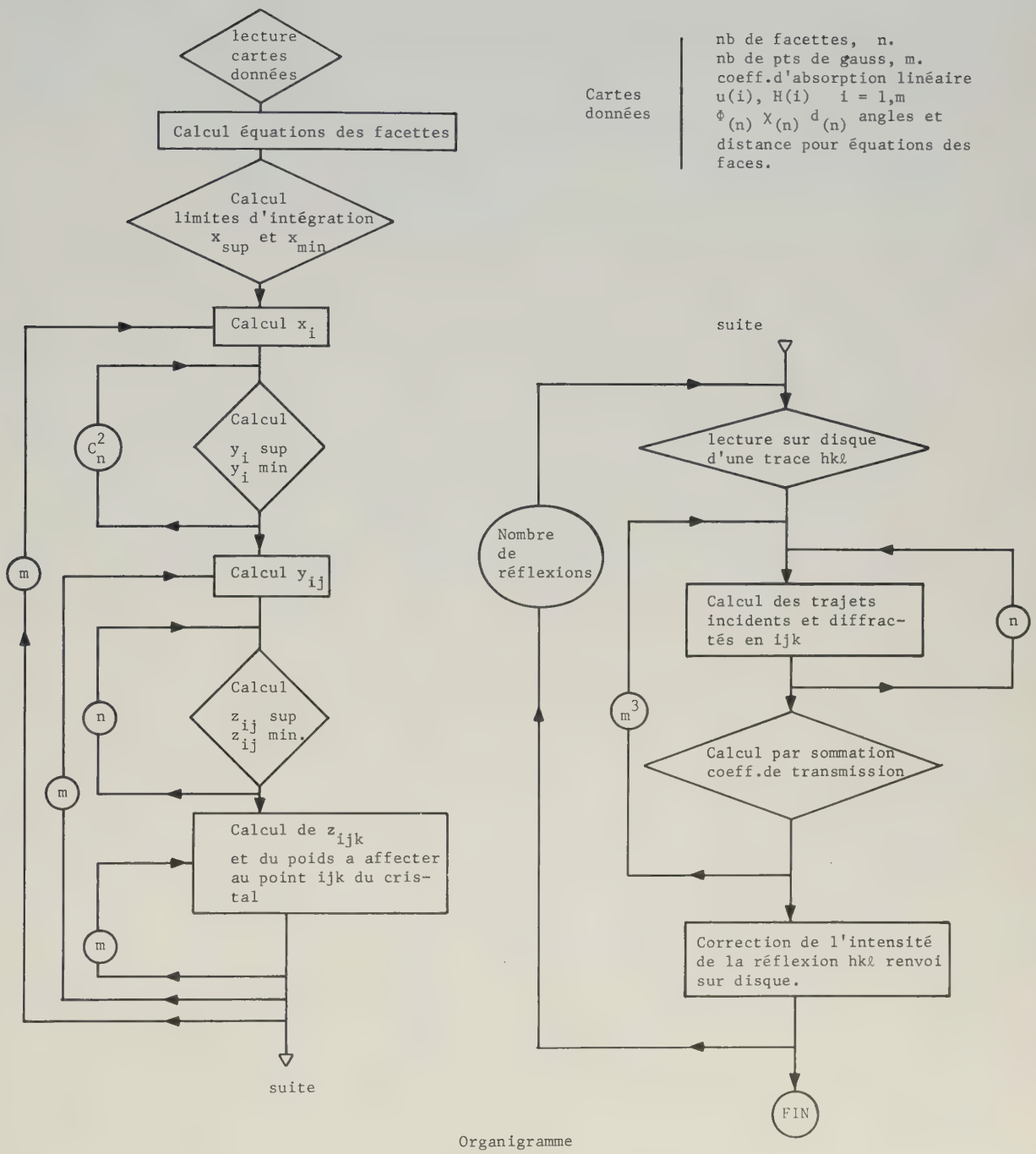
Les fonctions différences réalisées après correction permettent de placer certains atomes d'hydrogène, les facteurs d'agitation thermique des atomes d'hydrogène sont, après correction, plus proches de la réalité.

COPPENS souligne que des modifications de pareille importance n'apparaissent pas dans le cas de correction théoriques.

Remarque : Nous présentons ici le diagramme expérimental de répartition des intensités de diffraction données par le plan réflecteur (0 4 0) en fonction de l'angle Φ (de 10° en 10°) selon le procédé de HUBER-KOPFMAN, du complexe bromo-3 amino-4 naphtoquinone-1,2 et méthanol, réalisé sur le diffractomètre "deux cercles" STOE.



Dans le cas de notre travail, la petitesse des variations est due au fait que le cristal étudié n'était ni trop volumineux ni trop dissymétrique et que le coefficient d'absorption n'est pas trop élevé. En revanche, l'étude d'un composé iodé, par exemple, sous la forme d'un cristal dissymétrique (aiguille, plaquette) devrait montrer des perturbations beaucoup plus grandes, sans perdre de vue toutefois que la méthode ne donne des résultats valables que dans le cas où μD_{max} est inférieur à 5.



Organigramme

LISTING DU PROGRAMME DE CORRECTION D'ABSORPTION

```
0001              CALL ERRFUR
0002              INTEGER IMPR,CARTE,TC
0003              DIMENSION A(4,10),AL(3,3),XS(3),YS(2),X(8),Y(8,8),Z(8,8,8),
                 1U(8),H(8),AK(2,2),RI(10),P(8,8),RR1(10),RR2(10),AMPL(10),FF(6)
0004              DEFINE FILE 1(10000,25,U,KI)
0005              IC=1
0006              IMPR=6
0007              CARTE=5
0008              ITC=130
0009          299 FORMAT(3F9.6)
0010          223 FORMAT(2F9.6)
0011          222 FORMAT (*0*,2F6.3)
0012          104 FORMAT(* *,*VOLUME EN MM3=*,F10.5)
0013          300 FORMAT(6F9.6)
0014          114 FORMAT(2F7.2,F6.3)
0015          121 FORMAT(2I3,F7.2)
0016              READ(CARTE,121)N,M,AMU
0017              DO900I=1,M
0018          900 READ(CARTE,223)U(I),H(I)
0019              PI=3.14159/180.
0020              DO 800 J=1,N
0021              READ(CARTE,114)VKIJ,PHIJ,A(4,J)
0022              PHIJ=(PHIJ+90.)*PI
0023              VKIJ=VKIJ*PI
0024              CKI=COS(VKIJ)
0025              A(1,J)=-SIN(PHIJ)*CKI
0026              A(2,J)=COS(PHIJ)*CKI
0027          800 A(3,J)=-SIN(VKIJ)
                C
                C     CALCUL DES LIMITES D INTEGRATION SUP ET FIN
                C
0028              IREM=1
0029              N4=N-1
0030              N5=N-2
0031              DO 10 I=1,N5
0032              N1=I+1
0033              DO 10 J=N1,N4
0034              N2=J+1
0035              DO 10 K=N2,N
0036              ILEM=1
0037              DO 16 L=1,4
0038              GO TO (5,16),ILEM
0039            5 DO 8 K2=1,3
0040              AL(K2,1)=A(K2,I)
0041              AL(K2,2)=A(K2,J)
0042            8 AL(K2,3)=A(K2,K)
0043              GO TO (13,14,14,14),L
0044           14 AL(L-1,1)=A(4,I)
0045              AL(L-1,2)=A(4,J)
0046              AL(L-1,3)=A(4,K)
0047           13 DD=AL(1,1)*AL(2,2)*AL(3,3)+AL(1,2)*AL(2,3)*AL(3,1)+AL(1,3)*AL(2,
                 11)*AL(3,2)-AL(1,2)*AL(2,1)*AL(3,3)-AL(1,1)*AL(2,3)*AL(3,2)-AL(1,3)
                 2*AL(2,2)*AL(3,1)
0048              GO TO (15,17,17,17),L
0049           15 D1=DD
0050              IF(D1) 116,18,117
0051          116 DD1=-D1
0052              GO TO 118
0053          117 DD1=D1
0054          118 IF(DD1-0.01) 18,16,16
0055           18 ILEM=2
0056              GO TO 16
0057           17 XS(L-1)=DD/D1
0058           16 CONTINUE
0059              GO TO (6,10),ILEM
0060            6 K3=1
0061           19 G=A(1,K3)*XS(1)+A(2,K3)*XS(2)+A(3,K3)*XS(3)-A(4,K3)
0062              IF(K3-I) 60,20,60
0063           60 IF(K3-J) 61,20,61
0064           61 IF(K3-K) 62,20,62
0065           62 IF(G) 10,20,20
0066           20 K3=K3+1
0067              IF(K3-N) 19,19,21
0068           21 GO TO (63,64),IREM
0069           63 SUP=XS(1)
0070              FIN=XS(1)
0071              IREM=2
0072           64 IF(XS(1)-SUP) 22,22,23
0073           23 SUP=XS(1)
0074           22 IF(XS(1)-FIN) 24,24,10
0075           24 FIN=XS(1)
0076           10 CONTINUE
0077              WRITE(IMPR,222)SUP,FIN
                C
                C   CALCUL DU VOLUME DU POLYEDRE
                C
0078              V=0.
0079  *           DO 25 I=1,M
0080              X(I)=(SUP+FIN)/2.+(SUP-FIN)*U(I)/2.
0081              IPEM=1
0082              DO 30 J=1,N4
0083              N3=J+1
0084              DO 30 K=N3,N
0085              IXEM=1
0086              DO 31 L=1,3
0087              GO TO (37,31),IXEM
0088           37 DO 11 K6=1,2
0089              AK(K6,1)=A(K6+1,J)
0090           11 AK(K6,2)=A(K6+1,K)
0091              GO TO (32,33,33),L
0092           33 AK(L-1,1)=A(4,J)-A(I,J)*X(I)
0093              AK(L-1,2)=A(4,K)-A(I,K)*X(I)
0094           32 DD=AK(1,1)*AK(2,2)-AK(1,2)*AK(2,1)
0095              GO TO (34,35,35),L
0096           34 D1=DD
0097              IF(D1) 131,36,13.
0098          131 DD1=-D1
0099              GO TO 133
0100          132 DD1=L1
0101          133 IF(DD1-0.01) 36,31,31
0102           36 IXEM=2
0103              GO TO 31
0104           35 YS(L-1)=DD/D1
0105           31 CONTINUE
```

```
      1 ...T.(KM,KM),IKM
      K=K+1
    2 Z=Y(I,K))*X(I)+A(2,K)*Y(I)+A(3,K)*YS(2)-A(4,K))
      IF(K-J) 85,37,85
    7 IF(K-K) 86,19,86
   86 IF(W) 86,39,49
      K=K+1
      IF(K-N)4...41
   41 GO T...(67,68),IKM
   67 B=YS(I)
      C=YS(I)
      IKM=...
   68 IF(YS(I)-B)42,42,43
   43 M=YS(I)
   42 IF(YS(I)-C)44,44,30
   44 C=YS(I)
   30 CONTINUE
      DO 25 J=1,M
      Y(I,J)=(B+C)/2.+(B-C)*U(J)/2.
      IZEM=1
      DO 51 K=1,N
      IF(A(3,K))52,51,52
   52 ZS=(A(4,K)-A(1,K)*X(I)-A(2,K)*Y(I,J))/A(3,K)
      K=1
   54 G=A(1,K)*X(I)+A(2,K)*Y(I,J)+A(3,K)*ZS-A(4,K)
      IF(K-K)69,53,69
   69 IF(G)51,53,53
   53 K=K+1
      IF(K-N) 54,54,55
   55 GO TO (70,71),IZEM
   70 D=ZS
      F=ZS
      IZEM=2
   71 IF(ZS-D)56,56,57
   57 D=ZS
   56 IF(ZS-F)58,58,51
   58 F=ZS
   51 CONTINUE
      DO 25 K=1,M
      Z(I,J,K)=(D+F)/2.+(D-F)*U(K)/2.
      P(I,J)=(B-C)+(D-F)*H(I)*H(J)
      V=V+P(I,J)*H(K)
      P(I,J)=P(I,J)+(SUP-FIN)
   25 CONTINUE
      V=(SUP-FIN)*V/8.
      WRITE(IMPR,1041)V
      READ((CARTE,300)A11,A12,A13,A22,A23,A33
      READ((CARTE,300)B11,B12,B13,B22,B23,B33
      READ(CARTE,2991)B21,B31,B32
      READ(ITC*ITC)FOO),NPLNS,I1,I2,I3,NAMPL,NCRVES
      NREF=NPLNS
      KI=ITC+1
  200 READ(ITC*KI)IH,IK,IL,INDR,IS,ORD,PAR,MULT,SIN2,RTW,(AMPL(MM),MM=1,
     1NAMPL),(FF(MM),MM=1,NCRVFS)
      FU=AMPL(1)
      FU2=AMPL(2)
      AINT=AMPL(5)
  219 IF(AINT)220,213,220
  213 GO TO 200
  220 VH=IH
      VK=IK
      VL=IL
      RXK=A11*VH+A12*VK+A13*VL
      RYK=A22*VK+A23*VL
      RZK=A33*VL
      RX=B11*RXK+B12*RYK+B13*RZK
      RY=B21*RXK+B22*RYK+B23*RZK
      RZ=B31*RXK+B32*RYK+B33*RZK
      DIST=SQRT(RX**2+RY**2+RZ**2)
      FSSE=SQRT(RX**2+RY**2)
      E=DIST*0.77089
      UNE=1.-E**2
      F=E/SQRT(UNE)
      RHO=180./3.1416
      TETA=RHO*ATAN(F)
      IF(FSSE)301,302,301
  302 QUI=90.
      GO TO 341
  301 F=RZ/FSSE
      QUI=RHO*ATAN(F)
      IF(QUI)310,341,341
  310 IF(RZ)341,311,311
  311 QUI=QUI+180.
  341 IF(RX)351,350,351
  350 IF(RY)361,362,362
  361 PHI=270.
      GO TO 371
  362 PHI=90.
      GO TO 371
  351 F=RY/RX
      PHI=ATAN(F)*RHO
      IF(RX)381,371,371
  381 PHI=PHI+180.
  371 IF(PHI)370,380,380
  370 PHI=PHI+360.
      GO TO 390
  380 IF(PHI-360.)390,391,391
  391 PHI=PHI-360.
  390 AMO=0.
      FI=PHI
C
C     CALCUL DES TRAJETS R1 ET R2
C
      CT=COS(TETA*PI)
      ST=SIN(TETA*PI)
      CK=COS(QUI*PI)
      SK=SIN(QUI*PI)
      CP=COS(FI*PI)
      SP=SIN(FI*PI)
      DO 400 L=1,N
      RR1(L)=1./(-A(1,L)*(ST*CK*CP+CT*SP)-A(2,L)*(ST*CK*SP-CT*CP)-A(3,L)
     1*ST*SK)
  400 RR2(L)=1./(-A(1,L)*(ST*CK*CP-CT*SP)-A(2,L)*(ST*CK*SP+CT*CP)-A(3,L)
     1*ST*SK)
      DO 92 I=1,M
      DO 92 J=1,M
      DO 92 K=1,M
      R1=100.
      R2=100.
      DO 90 L=1,N
      R(L)=A(1,L)*X(I)+A(2,L)*Y(I,J)+A(3,L)*Z(I,J,K)-A(4,L)
      IF(RR1(L))87,87,82
   82 RA=R(L)*RR1(L)
      IF(R1-RA)87,87,86
   86 R1=RA
   87 IF(RR2(L))90,90,88
   88 RA=R(L)*RR2(L)
      IF(R2-RA)90,90,89
   89 R2=RA
   90 CONTINUE
      AMO=AMO+P(I,J)*H(K)*EXP(-AMU*(R1+R2))/(8.*V)
   92 CONTINUE
      T=1./AMO
      AINT=AINT*T
      FU2=FU2*T
      FO=SQRT(FO2)
      KI=KI-1
      AMPL(1)=FO
      AMPL(2)=FO2
      AMPL(5)=AINT
      WRITE(ITC*KI)IH,IK,IL,INDR,IS,ORD,PAR,MULT,SIN2,RTW,(AMPL(MM),MM=1,
     1NAMPL),(FF(MM),MM=1,NCRVES)
      NREF=NREF-1
      IF(NREF.GT.0)GO TO 200
  221 STOP
      END
```

BIBLIOGRAPHIE

AHMED F.R., COPPENS P. - Cristallography Computing,Topic G,p. 255

AIME S. - Thèse Bordeaux, 1968

AIME S., GAULTIER J., HAUW C. - Acta Cryst. 1970, B26 1597

ANGOT A. - Complément de Mathématiques, Edition de la Revue d'Optique 1961

BARRANS Y. - Thèse Bordeaux 1971

BRETON M. - C.R. Acad.Sc.Paris 1966 t 267 p.1790

BRUNIE S. - Thèse Lyon 1970

BUSING W., LEVY H. - Acta Cryst. 1957, 10 - 180

BUSING W., LEVY H. - Acta Cryst. 1967, 22 - 457

COCHRAN W., WOOLFSON M. - Acta Cryst. 1955 - 8 - 1

COURSEILLE C. - Thèse Bordeaux 1969

CRAM-HAMMOND - Chimie Organique 1968

DE MEULENAER J., TOMPA H. - Acta Cryst. 1965, 19 - 1014

FERRARI A., BRAIBANTI A., TIRIPICCHIO A. - Acta Cryst. 1965, 18 - 45

FIESER L. - J.Am.Chem.Soc. 1928, 50 - 439

FIESER L. - FIESER M. J.Am.Chem.Soc. 1934, 56 - 1565

FIESER L., FIESER M. - Advanced Organic Chemistry, 1968

FIESER L., HARTWELL J.L. - J.Am.Chem.Soc., 1935, 57 - 1842

GAULTIER J., HAUW C., BRETON-LACOMBE M. - Acta Cryst. 1969, B25, 231

GAULTIER J., HAUW C., SCHVOERER M. - La liaison Intermoléculaire halogène-oxygène en série quinonique - Acta Cryst. à paraître

HARTMAN P., PERDOCK W.G. - Proc.Akad.Amsterdam 1952, B.55 - 134

HAUPTMAN H., KARLE J. - Acta Cryst. 1954, 7 - 369

HAUPTMAN H., KARLE J. - Acta Cryst. 1954, 7 - 452

HAUW C. - Thèse Bordeaux 1967

HUBER R., KOPFMANN G. - Acta Cryst. 1968, A24 - 348

HUBER R., KOPFMANN G. - Acta Cryst. 1969, A25 - 143

KIRRMAN A. - Traité de Chimie Organique, Tome II , Fascicule II. 809

KONDRASHEV YU. D. - Soviet Phys. 1962, 6(4) 413

LOWRY - Bull.Soc.Chimique 1924, 35 - 917

DE MEULENAER J., TOMPA H. - Acta Cryst. 1965, 19 - 1014

SAYRE D. - Acta Cryst. 1952, 5 - 60

SCHVOERER M. - Thèse Bordeaux 1970

SOKOLOV N.D. - Ann.Chim. 1965, 10 - 497

SRIVASTAVA R., LINGAFELTER A.C. - Acta Cryst. 1966, 20 - 703

WEYGAND , SCHRÖDER - Ber, 1941, 74 - B , 1844

ZINCKE , SCHMIDT - Ber, 1894, 27.733 et 2753.

Vu et approuvé

Talence, le 16 Décembre 1971

Pour le Président de l'Université de Bordeaux I

Le Vice-Président